UNIVERSITÉ DE PARIS. FACULTÉ DE PHARMACIE

Doctorat Université de Paris, N° 126. 1947.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CO-DISTILLATION APPLICATION AU DOSAGE DES POLYOLS ET DE LA NICOTINE

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur en Pharmacie

présentée et soutenue

PAR

G. LIBMANN-MÉTAYER

Pharmacien de l'Université de Toulouse

JURY

MM. P. FLEURY..... *Président.*
Y. RAOUL..... *Professeur.*
J. COURTOIS..... *Maître de conférences.*

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

FACULTÉ DE PHARMACIE DE PARIS

Nom du candidat : **LIBMANN-MÉTAYER.**

Prénom : **Gabrielle.**

Date de la soutenance : 4 juillet 1947.

Numéro d'ordre : 126.

LIBMANN-MÉTAYER (G.)

Contribution à l'étude de la co-distillation. Application au dosage des polyols et de la nicotine. — Paris, Masson, 1947. In-8°, 58 p., 9 fig.

Th. Pharm. Doct. Univ. Paris, 1947, Série Univ. n° 126.

LIBMANN-MÉTAYER (G.)

Contribution à l'étude de la co-distillation. Application au dosage des polyols et de la nicotine. — Paris, Masson, 1947. In-8°, 58 p., 9 fig.

Th. Pharm. Doct. Univ. Paris, 1947, Série Univ. n° 126.

LIBMANN-MÉTAYER (G.)

Contribution à l'étude de la co-distillation. Application au dosage des polyols et de la nicotine. — Paris, Masson, 1947. In-8°, 58 p., 9 fig.

Th. Pharm. Doct. Univ. Paris, 1947, Série Univ. n° 126.

LIBMANN-MÉTAYER (G.)

Contribution à l'étude de la co-distillation. Application au dosage des polyols et de la nicotine. — Paris, Masson, 1947. In-8°, 58 p., 9 fig.

Th. Pharm. Doct. Univ. Paris, 1947, Série Univ. n° 126.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549216_0021

UNIVERSITÉ DE PARIS. FACULTÉ DE PHARMACIE

Doctorat Université de Paris, N° 126. 1947.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA CO-DISTILLATION APPLICATION AU DOSAGE DES POLYOLS ET DE LA NICOTINE

THÈSE

pour l'obtention du Diplôme de Docteur en Pharmacie

présentée et soutenue

PAR

G. LIBMANN-MÉTAYER

Pharmacien de l'Université de Toulouse

JURY

MM. P. FLEURY.....	*Président.*
Y. RAOUL.....	*Professeur.*
J. COURTOIS.....	*Maître de conférences.*

PARIS

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1947

Personnel de la Faculté de Pharmacie de Paris

ADMINISTRATION :

MM. René FABRE, *Doyen*, ✲, ◍ I.
Marcel SOMMELET, *Assesseur*, ✲, ◍ I.
H. J. LIONNET, *Secrétaire*, ✲, ◍ I.

PROFESSEURS :

MM. SOMMELET, ✲, ◍ I.	Chimie organique.
FABRE, ✲, ◍ I.	Toxicologie.
PICON, ✲, ◍ I.	Chimie minérale.
DELABY, ✲, ◍ I.	Pharmacie chimique.
MASCRÉ, ✲, ◍ I.	Botanique générale.
SARTORY, C. ✲, ◍ I.	Microbiologie.
FLEURY, ✲, ◍, I.	Chimie biologique.
JANOT, ◍ I.	Pharmacie galénique.
VALETTE, ◍ I.	Zoologie appliquée.
CHARONNAT, ◍ I.	Chimie analytique.
BEDEL, ✲, ◍ I.	Législation. Déontologie. Histoire de la Pharmacie.
PARIS	Histoire naturelle des médicaments simples d'origine végétale.
GUILLOT	Physique.
RAOUL	Professeur sans chaire.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

Doyen honoraire : MM. RADAIS, O. ✲, ◍ I.

Professeurs honoraires

MM. DELÉPINE, O. ✲, ◍ I. et LEBEAU, O. ✲, ◍ I., Membres de l'Institut.
PERROT, C. ✲, ◍ I., COUTIÈRE, O. ✲, ◍ I, BOUGAULT, O. ✲, ◍ I., LUTZ, ✲, ◍ I., GORIS, O. ✲, ◍ I., HERISSEY, O. ✲, ◍ I., LAUNOY, O. ✲, ◍ I.

MAITRES DE CONFÉRENCES :

MM. GAUTIER, ◍ I.	Sciences physiques et chimiques.
Mlle LAMBIN, ◍ I.	Sciences naturelles
MM. DOMANGE, ◍ I.	Sciences physiques et chimiques.
CRETÉ	Sciences naturelles.
COURTOIS	Sciences physiques et chimiques.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES :

MM. CORRIEZ, ◍ I.	Physique.
N.	Chimie biologique, Bromatologie et Pharmacie chimique.
MORETTE, travaux pratiques de 2e et 3e années	Chimie analytique.
QUEVAUVILLER	Microbiologie.
HARISPE, travaux pratiques de 1re année	Chimie générale et pharmaceutique.
CAVIER	Micrographie.

Bibliothécaire en chef : M. BARNIER, ◍ A.

Bibliothécaire : Mlle LAVAUD, ◍ A.

A LA MÉMOIRE DE MON REGRETTÉ ET VÉNÉRÉ MAITRE :

LE CHANOINE LÉON PALFRAY

A MONSIEUR S. SABETAY

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

A MA MÈRE

A MON MARI

CONTRIBUTION
A L'ÉTUDE DE LA CO-DISTILLATION
APPLICATION AU DOSAGE DES POLYOLS ET DE LA NICOTINE

Par Mme G. LIBMANN-MÉTAYER
Pharmacien de l'Université de Toulouse.

INTRODUCTION

Parmi les très nombreuses méthodes de séparation et de dosage des polyols proposées jusqu'ici, il n'existe pas encore de méthode générale et pratique. Le but de notre travail a été de mettre au point une méthode purement physique permettant à la fois la séparation et le dosage de mélanges complexes de polyols. Une étude rapide sur la volatilité des polyols de poids moléculaire faible nous a vite amené à la conclusion qu'il était impossible de fonder une méthode de séparation et *a fortiori* de dosage des polyols sur leur plus ou moins grande volatilité. Nous avons alors pensé utiliser la distillation fractionnée comme méthode analytique rapide et sûre.

Mais il est des cas où la distillation directe ne peut séparer sélectivement deux corps qui ont des points d'ébullition voisins ou qui s'entraînent mutuellement. Aussi, il n'est pas surprenant que leur séparation soit très pénible par ce moyen. Ceci nous a conduit à penser qu'en utilisant un « entraîneur » convenablement choisi, nous pourrions par « co-distillation » de l'entraîneur et des polyols séparer sélectivement et doser divers polyols avec une précision suffisante.

Nous exposerons d'abord les méthodes générales de séparation et de dosage des polyols et les travaux faits sur leur volatilité. Puis, nous indiquerons le principe de notre méthode. L'appareillage primitivement employé décrit au *Codex*, **1**, 440, a dû être modifié afin d'obtenir des résultats plus précis.

Nous avons soumis les polyols suivants :
— Ethylèneglycol,
— Propylèneglycol,
— Triméthylèneglycol,
— Diéthylèneglycol,
— Glycérol,
à l'action des divers entraîneurs appartenant aux grandes classes de carbures de la Chimie Organique, c'est-à-dire : carbures aliphatiques, carbures aromatiques-cyclaniques et carbures terpéniques.

Les tableaux, les courbes que nous tracerons et où s'inscrira la cinétique de la réaction, montreront la spécificité et la rapidité de notre méthode, et comment la séparation d'un polyol d'un autre polyol ou d'autres composés organiques (érythritol, mannitol, sorbitol, quinitol, inositol) a pu facilement être réalisée.

Comme cette méthode nous a donné d'excellents résultats, nous avons pensé qu'une application intéressante de la co-distillation glycolique pourrait être faite : le dosage de la nicotine dans le sulfate de nicotine et dans le tabac. Nous avons noté que parmi les très nombreuses méthodes proposées, notre méthode a l'avantage d'être beaucoup plus rapide et précise.

D'où le plan suivant :

Chapitre premier. — Examen des méthodes, volatilité.

Chapitre II. — Comportement des polyols à l'égard des carbures aliphatiques.

Chapitre III. — Comportement des polyols à l'égard des carbures aromatiques.

Chapitre IV. — Comportement des polyols à l'égard des carbures bicycliques.

Chapitre V. — Quelques applications de notre méthode.

Chapitre VI. — Application au dosage de la nicotine : Examen des méthodes, dosage de la nicotine dans le sulfate de la nicotine.

Chapitre VII. — Dosage de la nicotine dans le tabac.

Ce travail a été effectué dans les Laboratoires de l'Institut Catholique de Paris et de Chevreul à Bellevue-Meudon, sous la haute direction de M. le Professeur L. Palfray.

Qu'il nous soit permis d'adresser un souvenir ému à la mémoire de ce professeur, si bienveillant, et de lui exprimer toute notre reconnaissance pour la sollicitude et le réconfort qu'il nous a prodigués.

Nous remercions M. Jean Ripert, Président de l'Institut Technique d'Etudes et de Recherches des Corps Gras, et son Directeur Général,

M. J. P. Sisley, pour l'aide matérielle et les conseils qu'ils nous ont donnés, ce qui nous a permis de mettre au point rapidement ces travaux.

Nous remercions M. R. Arditti, Directeur Technique du Laboratoire du S. E. I. T. A., qui a bien voulu mettre à notre disposition toutes les matières premières indispensables pour notre étude sur le dosage de la nicotine dans le tabac.

Dans la même atmosphère si cordiale du laboratoire, M. S. Sabetay nous a également prodigué des encouragements et les conseils de sa longue expérience, qu'il trouve ici l'expression de notre profonde gratitude.

Que M. le Professeur Mastigli, élève et successeur de M. le Professeur L. Palfray, reçoive le témoignage de notre très vive reconnaissance pour son accueil à son laboratoire où nous avons pu terminer ces travaux.

Que M. le Professeur Fleury veuille bien agréer nos respectueux remerciements pour l'honneur qu'il nous a fait en acceptant la présidence de cette thèse, ainsi que MM. les Professeurs Raoul et Courtois qui ont bien voulu faire partie de la commission d'examen.

CHAPITRE PREMIER

EXAMEN DES MÉTHODES

Dans de nombreux produits de parfumerie, de pharmacie, dans les eaux glycérineuses, les antigels, les lubrifiants, on se trouve en présence de divers polyols, tels que : éthylèneglycol, propylèneglycol, triméthylèneglycol, diéthylèneglycol et glycérol, en mélanges plus ou moins complexes associés, à des hexols, des sucres, des acides gras, des alcools, des composés minéraux. Souvent, on peut avoir besoin, soit de les isoler, soit de les doser. Des méthodes générales de dosage (13) ont été établies pour les espèces chimiquement pures, mais leurs applications aux divers produits commerciaux, contenant des impuretés, variables avec leur origine, ont fait l'objet de nombreuses discussions. Ces méthodes sont chimiques ou physiques. Nous allons exposer les principales d'entre elles et en discuter la spécificité.

A. — Méthodes chimiques. — Parmi les méthodes chimiques, il faut signaler celles fondées d'une part, sur l'oxydation des polyols; d'autre part, sur leur acétylation, et enfin, la méthode à l'iodure d'isopropyle.

1) *Méthodes par oxydation.* — Citons l'oxydation du glycérol par l'eau de brome et les réactions colorées que donnent les produits d'oxydation du glycérol avec des solutions alcooliques de divers phénols (14).

R. Benedikt et Zsigmondy (2) dosent le glycérol dans une glycérine pure en l'oxydant par le permanganate de potassium en milieu fortement alcalin, à la température ordinaire suivant le schéma :

$$C_3H_8O_3 + 3O_2 \rightarrow C_2H_2O_4 + CO_2 + 3H_2O.$$

On termine le dosage en détruisant l'excès de permanganate par l'eau oxygénée, puis on titre l'acide oxalique par manganimétrie.

Cette méthode ne donne de bons résultats que s'il n'y a pas d'autres produits tels que des acides gras éthyléniques, des alcools, des sucres qui peuvent donner de l'acide oxalique par oxydation au permanganate. Les résultats ne concordent qu'à 1,5-2 o/o près.

O. Hehner (15) (voir aussi W. Steinfels (33)) oxydent le glycérol en

solution acide par le bichromate de potassium, afin d'obtenir quantitativement de l'acide carbonique et de l'eau suivant l'équation :

$$2C_3H_8O_3 + 7O_2 \rightarrow 6CO_2 + 8H_2O.$$

On peut, si l'on se trouve en présence de glycérine pure, peser et mesurer le gaz carbonique dégagé comme l'ont proposé C. F. Cross, E. J. Bevan (5), L. Legler (19), S. Fachini et S. Somazzi (7) ou bien doser l'excès de bichromate après addition d'une solution acide d'iodure de potassium en le titrant par une solution titrée de thiosulfate.

Lorsqu'on dose le glycérol dans une glycérine pure, l'addition de carbonate d'argent et d'acétate de plomb n'élimine pas suffisamment toutes les impuretés. Si l'acide butyrique et l'acide acétique ne sont pas attaqués par le bichromate, les glycols, les alcools qui ne sont pas précipités par l'acétate de plomb sont comptés comme glycérine, tel est le cas du triméthylèneglycol.

C'est ainsi que S. Fachini et S. Somazzi ont utilisé la méthode au bichromate pour doser simultanément le glycérol et le triméthylèneglycol. En effet, le triméthylèneglycol existe presque toujours comme impureté oxydable dans les glycérines les plus pures. Il peut être oxydé suivant la réaction :

$$C_3H_6(OH)_2 + 8O \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O$$

si l'on représente l'oxydation du glycérol suivant l'équation :

$$C_3H_5(OH)_3 + 7O \rightarrow 3CO_2 + 4H_2O.$$

On voit qu'en se basant sur l'inégalité de la consommation d'oxygène et sur l'égalité de leur dégagement en gaz carbonique, on peut déterminer les quantités respectives de triméthylèneglycol et de glycérol présentes dans une glycérine. On calcule à partir de la quantité de gaz carbonique dégagée la quantité de bichromate correspondant à la glycérine apparente.

La différence entre cette valeur et la quantité réellement consommée (qui est plus grande) permet de trouver la quantité de bichromate ayant servi à l'oxydation du triméthylèneglycol. La différence d'action du bichromate sur ces deux polyols nous semble très faible et le dosage établi sur ces bases manque de précision et par là, de spécificité.

Poursuivant l'étude des méthodes d'oxydation, signalons les méthodes plus récentes : à l'iodomercurate de potassium, de P. Fleury et J. Marque (9) ; aux periodates alcalins de L. Malaprade (22), de P. Desnuelle (6) et de R. C. Reinke et E. N. Luce (28).

On sait que L. Malaprade a mis en évidence que l'acide periodique et plus rapidement les periodates alcalins oxydent d'une façon quan-

titative et irréversible les polyols pour donner de l'aldéhyde formique et de l'acide formique ; la réaction peut s'écrire :

$$CH_2OH - (CHOH)_n - CH_2OH + (n+1)IO_4H = (n+1)IO_3H + H_2O + 2H.CHO + (n)H - CO_2H.$$

P. Fleury et J. Lange (8) furent conduits à admettre comme conditions nécessaires à l'attaque des polyols par l'acide periodique, la présence de deux fonctions alcools contiguës. L'acide periodique coupe les chaînes hydrocarbonées entre deux — OH pourvu que ces deux fonctions soient en α l'une de l'autre. La réaction conduit au schéma suivant :

$$R.CH(OH) - CH(OH) - R' + IO_4Na \rightarrow R.CHO + R'CHO + H_2O + IO_3Na.$$

Le glycérol qui possède trois fonctions alcools contiguës va se comporter d'une façon particulière et nous aurons la réaction :

$$CH_2OH - CHOH - CH_2OH + 2IO_4Na \rightarrow 2\,H.CHO + H.COOH + 2IO_3Na + H_2O.$$

C'est ainsi que L. Malaprade dose le glycérol, en titrant l'acide formique formé en présence de thymol phtaléine ; Desnuelle, lui, préfère la phénol phtaléine. D'autres auteurs, P. Fleury et J. Lange, dosent l'excès d'acide periodique par l'anhydride arsénieux :

$$2IO_4H + As_2O_3 \rightarrow IO_3H + As_2O_5.$$

Mais d'autres substances peuvent réduire l'acide periodique.

P. Desnuelle voulant donner plus de spécificité à la réaction dose les aldéhydes formés par des réactions colorimétriques qui leur sont particulières.

Le formol est dosé grâce à une application de la réaction de S. B. Schryver (32) ; l'acétaldehyde par une application de la réaction de C. Fromageot et P. Heitz (11).

En effet, l éthylèneglycol donne par oxydation du formol, le propylèneglycol, de l'acétaldéhyde :

$$CH_2OHCH_2OH + IO_4Na \rightarrow 2H.CHO + IO_3Na + H_2O$$
$$CH_3CHOH - CH_2OH + IO_4Na \rightarrow H.CHO + CH_3CHO + IO_3Na + H_2O.$$

Le triméthylèneglycol que l'on rencontre souvent dans les eaux glycérineuses, les glycérines de fermentation et à dynamite est un β glycol. Il n'est donc pas oxydé. Le dosage des OH alcooliques totaux permet de le doser par différence. Ainsi, on peut doser ces polyols soit seuls, soit en mélanges. Cette méthode donne d'excellents résultats mais elle ne peut être appliquée telle quelle aux glycérines de fermentation qui renferment des sucres capables de

troubler les dosages. La séparation des sucres est assez difficile (1) par voie chimique, seule la vapeur d'eau surchauffée à 280° entraîne le glycérol et permet une séparation, mais la méthode est difficile à employer. G. Hoepe et W. D. Treadwell (2), J. Courtois (3) déterminent la teneur d'un mélange d'éthylèneglycol, de propylèneglycol et de glycérol. J. Courtois dose un mélange de propylèneglycol et de glycérol par oxydation periodique ; l'acide formique est titré par la soude $n/20$, l'excès d'acide periodique par As_2O_3 $n/10$; les aldéhydes par CNK, l'excès de cyanure est titré par une solution d'iode N/10. Plus récemment, R. C. Reinke et E. N. Luce ont dosé le propylèneglycol en présence d'éthylèneglycol en les oxydant par l'acide periodique. Le formol réagit avec une solution de glycocolle qui le bloque ; l'acétaldéhyde est déterminé par son composé d'addition bisulfité, on dose l'excès de bisulfite par l'iode ; les glycols totaux sont déterminés par les quantités d'acidité periodique utilisées.

Enfin, Benj. Warskowsky et Ph. J. Elving (35) terminent le dosage à l'acide periodique par polarographie.

2) *Méthodes par acétylation.* — R. Benedikt et Cantor (1), J. Lewkowitch (20) transforment quantitativement la glycérine en triacétine par l'anhydride acétique et l'acétate de soude ; ils déterminent l'indice de saponification de ce corps, le dosage du glycérol se réduit à un titrage alcalimétrique.

Cette méthode d'exécution plus délicate que les précédentes donne des résultats faibles ; elle ne peut être appliquée qu'à des mélanges où la glycérine dépasse 50 o/o. D'autre part, on dose non seulement les fonctions hydroxyles appartenant aux polyols, mais aussi celles des fonctions alcools. Ce qui ne permet pas de différencier certaines substances comme les polyglycérines moins volatiles que le glycérol.

L. V. Cocks et A. H. Salway (4) ont déterminé la relation entre l'indice d'acétyle et la densité d'un mélange : eau, glycérol, triméthylèneglycol.

Cette méthode ne paraît s'appliquer qu'à des milieux tels que la nitro-glycérine, car nous avons vu que dans les glycérines moins pures, se trouvent de nombreuses impuretés organiques ; celles-ci peuvent influencer sur le poids spécifique.

Afin d'avoir une orientation sommaire, on peut doser le triméthylèneglycol dans une glycérine brute par différence entre les résultats au bichromate et à l'acétine.

En effet :

1 mol. glycérol + 3 mol. acide acétique → ester + H_2O
1 mol. triméthyl. + 2 mol. acide acétique → ester + H_2O.

---

(1) M. Fatome, *Thèse Doctorat Université Pharmacie.* Paris (1935).
(2) G. Hoepe et W. D. Treadwell, *Helv. Chem. Acta,* 25 (1942), 353.
(3) J. Courtois, *Chim. analyt.* [2], 25 (1943), 2.

Le triméthylèneglycol compte pour 80,69 o/o de son poids calculé en glycérine par la méthode à l'acétine, et 138,3 o/o par la méthode au bichromate.

Cette méthode n'est que très approximative.

3) *Méthode à l'iodure d'isopropyle.* — On peut doser le glycérol par la méthode de Zeisel-Fanto (37) (voir aussi R. Willstätter et A. Midinaveitia (36)). Le glycérol forme, avec une solution aqueuse concentrée d'acide iodhydrique, un iodure d'isopropyle volatil.

Elle n'est pas aussi spécifique qu'on pourrait le souhaiter, car le triméthylèneglycol donne une petite quantité de diodopropane (29) qui gêne le dosage. Les combinaisons sulfurées, les alcools, les éthers-sels ou les éthers oxydes qui fournissent avec l'acide iodhydrique aqueux des iodures volatils, peuvent fausser les résultats.

B. — Méthodes physiques. — Les méthodes physiques les plus utilisées et les plus simples pour identifier les polyols, sont : l'indice de réfraction, la densité, le point d'ébullition. Ces méthodes ne sont pas spécifiques lorsqu'on a affaire à des mélanges de polyols. La simple distillation, comme nous l'avons nous-mêmes vérifié, n'est pas un moyen commode pour séparer, et *a fortiori* pour doser les polyols, leurs points d'ébullition étant voisins, il n'est pas surprenant que l'on ne puisse les séparer par ce moyen, et que l'on assiste à des entraînements mutuels. Diverses méthodes ont été proposées pour doser ces polyols.

On peut doser le glycérol dans une eau glycérineuse par « différence », c'est-à-dire, déterminer sa teneur en eau en plaçant une petite quantité d'échantillon dans une cloche à vide avec de l'acide sulfurique ou de l'anhydride phosphorique, comme desséchant, puis la teneur en matières non volatiles à 160°, l'eau et les matières non volatiles de la prise d'essai donnent la quantité de glycérine. Cette méthode est trop longue, car elle dure 4 jours. Elle donne, cependant, d'assez bons résultats.

La méthode dite « par extraction directe » est fréquemment employée pour le dosage du glycérol dans les crèmes. On procède de la façon suivante : on délaie la crème avec quelques centimètres cubes d'eau, on élimine les acides gras par addition de HCl, on les extrait à l'éther, puis les petites eaux sont neutralisées par la soude, on évapore à siccité. La glycérine est extraite par l'alcool à 95° ou absolu, on chasse l'alcool, on évapore au bain-marie à poids constant.

Le mélange eau-glycérol, porté au bain-marie, perd de l'eau ; sa concentration augmente ; arrivées à un certain degré, les vapeurs de glycérol sont entraînées mécaniquement par l'eau résiduelle. Pour éviter les pertes par volatilisation, certains préconisent de terminer

le dosage en évaporant dans le vide et à une basse température, ce qui est très long, ou bien d'arrêter l'évaporation de la masse lorsque celle-ci est à une concentration assez importante, de prendre la densité de la solution et de la comparer à celle du même volume d'eau, puis de se référer à une table de densités de mélange eau-glycérol établie empiriquement. On déduit alors la teneur en glycérol. La méthode n'est pas sélective, car l'éther ou le mélange éthéro-alcoolique extrait des corps qui souillent la glycérine, et sont comptés pour de la glycérine.

Comme nous venons de le mentionner, le poids spécifique d'une solution glycérineuse dépend de sa teneur en eau et en polyols. C'est ainsi que C. A. Rojahn (30) a établi le dosage du triméthylèneglycol dans une nitroglycérine à partir du poids spécifique et de la teneur en eau, il a, comme l'ont fait L. V. Cocks et A. H. Salway (4), déterminé par la voie expérimentale et graphique les poids spécifiques des différents mélanges : glycérol, eau, triméthylèneglycol. Cette méthode, comme nous l'avons fait remarquer pour la méthode de L. V. Cocks et A. H. Salway n'est pas spécifique car elle présente les mêmes inconvénients.

Plus récemment, S. Fried, E. Bigg, B. H. Jeannings (10) ont proposé une nouvelle méthode de dosage du propylèneglycol et du triméthylèneglycol. La viscosité d'une solution aqueuse de polyols présente une relation régulière et définie avec la quantité de polyols présente dans la solution. On se réfère à des courbes, et par extrapolation, on connaît les quantités du glycol dans le mélange. Cette méthode rapide et précise ne peut pas cependant s'appliquer à des mélanges renfermant des impuretés minérales et organiques.

Enfin, M. Lecat (18) a étudié l'azéotropie des polyols au point de vue théorique sans en faire des applications pratiques. H. Lamprey, E. Sommer, A. D. Kiffer (17) ont étudié le cas particulier de l'éthylèneglycol dans un antigel, soit seul, soit en présence de polyols à point d'ébullition élevé. Ils isolent ce polyol par distillation avec du xylène, et l'identifient par ses propriétés physiques : densité, indice de réfraction.

L'isolement est quantitatif en l'absence d'autres antigels à point d'ébullition élevé; dans le cas contraire, cette distillation est suivie d'une série de « microfractionnements » afin de séparer la fraction du glycol que l'on désire identifier. La méthode n'est donc pas sélective lorsque l'on se trouve en présence d'un mélange de plusieurs polyols.

Ainsi les méthodes chimiques et physiques sont souvent laborieuses, voir même coûteuses ; si intéressantes que soient ces méthodes, leur domaine d'application n'en reste pas moins limité.

Notre objectif initial était d'utiliser une méthode purement physique, pour obtenir à la fois la séparation et le dosage de mélanges

complexes de polyols. Nos premières recherches furent basées sur la facilité qu'ont certains polyols de se volatiliser. Ces premiers essais, comme nous le verrons plus loin, portèrent sur des mélanges de corps purs, les résultats n'en furent pas satisfaisants. Nous avons alors orienté nos travaux sur l'entraînement sélectif au moyen d'entraîneurs variés (L. Palfray, S. Sabetay, G. Libmann (23)).

La méthode a été appliquée aux polyols suivants : éthylèneglycol, propylèneglycol, triméthylèneglycol, diéthylèneglycol, glycérol. Nous en exposons les résultats dans les chapitres qui vont suivre.

Volatilité

Les méthodes de dosage du glycérol dites par « différence » et par « extraction directe » présentent de nombreux inconvénients. Cependant nous avons étudié le comportement du glycérol porté à l'étuve à 100°-110°. Les pertes par volatilisation sont faibles. Nous avons voulu étudier celles des autres polyols placés dans les mêmes conditions, afin de voir s'il ne serait pas possible de séparer et de doser les polyols par ce moyen.

Mode opératoire. — Dans une capsule tarée, haute de 2 cm. et large de 4 cm., on pèse environ 3 g. de produit. On porte la capsule à l'étuve à 100°-110°, puis on la pèse toutes les heures après l'avoir laissé refroidir quelques minutes dans un dessiccateur à acide sulfurique.

a) *Cas d'un polyol.* — L'évaporation du propylèneglycol est totale en 3 heures, celle de l'éthylèneglycol l'est en 5 heures. En 7 heures le pourcentage de perte en poids est de : 70,3 pour le tryméthylèneglycol, 46,1 pour le diéthylèneglycol, 1,2 pour le glycérol.

On remarquera qu'au point de vue volatilité, les polyols peuvent se classer dans l'ordre suivant : propylèneglycol, éthylèneglycol, triméthylèneglycol, et enfin les polyols les moins volatils, diéthylèneglycol et glycérol.

Le glycérol étant un peu volatil, une séparation, basée sur cette méthode, semble difficile; l'expérience en effet devait confirmer cette prévision.

b) *Groupe de deux polyols.* — On prend des parties égales de chaque polyol (50 o/o en poids). Par exemple en 10 heures, un mélange glycérol et diéthylèneglycol perd 23,3 o/o en poids; de même un mélange glycérol et triméthylèneglycol perd 44,7 o/o, un mélange glycérol et propylèneglycol perd 53,53 o/o.

Ainsi le glycérol tout en étant entraîné au cours de l'évaporation retarde considérablement la volatilisation de tous les autres polyols.

c) *Groupe de trois polyols* (Voir tableau III).

TABLEAU III

Prise d'essai	Perte en poids o/o au bout de :											
	1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.	7 h.	9 h. 30	12 h. 30	14 h.	15 h. 30	18 h. 30
Glycérol (3 ,4 o/o). Propylèneglycol (31 o/o). Glycol (32,6).	20,16	29,93	38,49	46,41	51,03	56,03	60,65	65,24	67,76	68,18		
Glycérol (37 o/o). Triméthylèneglycol (30,5 o/o). Glycol (32,5 o/o)	6,08	10,62	20,77	29,20	39,40	47,15	50,62	57,60	61,53	63,95	64,78	66,12
Glycérol (30 o/o). Diéthylèneglycol (38,89 o/o). Glycol (30,99 o/o)	5,5	20,2	24	27,4	32,9	39,5	42	50,88	67,8	70,51	76,7	
Glycérol (34 51 o/o). Propylèneglycol (31 o/o). Triméthylèneglycol (34,05 o/o) . .	3,7	10,86	19,01	25,88	29,07	34,1	40,95	48,71	50,94	52,76	54,61	
Glycérol (33 o/o). Propylèneglycol (33 18 o/o). Diethylèneglycol (33,81)	13,3	20,49	33,66	37,61	42,58	47,54	51,20	59,09	64,86	68,44	71,69	77,82
Glycérol (43.65 o/o). Triméthylèneglycol (29,01 o/o). Diéthylèneglycol (27,34 o o) .	8,7	10,24	13,88	21,24	23,51	28,85	31,69	43,10	50	55,65	57,93	61,81

Comme on le voit, la méthode est très longue, et en aucun cas on atteint une limite d'évaporation des polyols. Celle des glycols est relativement rapide. Celle de la glycérine, bien qu'étant lente, existe néanmoins. On ne peut donc employer ce procédé comme méthode de séparation sélective et *a fortiori* de dosage des polyols.

Ainsi, nos essais nous montrent clairement que d'une part le glycérol est trop volatil dans ces conditions, ce qui rend une séparation et un dosage impossibles, que d'autre part, il faudra diviser les polyols que nous étudierons, en deux groupes, comprenant : glycérol, diéthylèneglycol, et triméthylèneglycol, propylèneglycol, éthylèneglycol.

Les premiers, peu volatils, seront difficilement entraînables, alors que les autres très volatils, seront facilement entraînables, ce qui est en parfait accord avec leur point d'ébullition respectif.

CHAPITRE II

ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES POLYOLS A L'ÉGARD DES CARBURES ALIPHATIQUES

a) Appareillage. — L'appareillage que nous avons utilisé consiste en un simple ballon muni d'un tube de « Dean et Stark » à robinet, comme celui décrit au *Codex* (1, 440), pour les dosages d'humidité. Nous avons perfectionné cet appareil en lui apportant les modifications qui nous ont paru nécessaires pour la conduite de notre travail.

L'appareil (fig. 1) comprend : un ballon (*a*) de 250 cm³ muni d'un tube de « Dean et Stark » à robinet, dont le tube latéral (*b*) de capacité 7 à 10 cm³ est gradué au 1/10 ou au 1/20 de centimètre cube. Ce dernier est surmonté d'un réfrigérant à tube droit (*c*) ou mieux d'un réfrigérant spécial : tube droit, muni de cinq renfoncements du verre comme l'indique la figure 1. Ses dimensions sont les suivantes :

Diamètre int.	24 mm.
Longueur	30 cm.

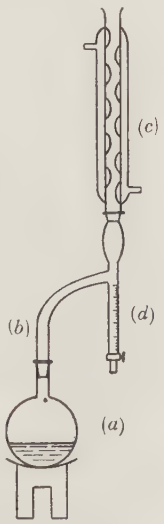

Fig. 1.

On remarquera que les pointes Vigreux et les boules sont remplacées par des renfoncements, car les pointes Vigreux ont le défaut de retenir une partie du polyol sur leurs parois.

L'appareil comprend deux rodages, ce qui supprime les pertes causées par les bouchons de liège et les risques d'incendie, car les solvants que nous utilisons sont très volatils et inflammables.

Si l'on augmente la longueur (*d*) de la partie émergente, elle fonctionne comme séparateur. Si les points d'ébullition de deux polyols sont assez éloignés, on supprime l'entraînement mutuel et on arrête ainsi complètement le moins volatil, qui reflue dans le ballon. Seul le plus volatil est entraîné sélectivement. Si on diminue la partie émergente, on entraîne à son tour l'autre composant. La longueur du tube (*d*) adapté au ballon peut être augmentée grâce à des colonnes interchangeables : de longueur 14 cm., pour-

vues de rodages normalisés. Ces colonnes peuvent être également adaptées entre le réfrigérant et le tube latéral.

Les polyols que nous avons utilisés sont :

	Point d'ébullition	d	n_d
Ethylèneglycol $CH_2OH - CH_2OH$	$Eb_{15} = 97°$	$d^{17}_4 = 1,114$	$n_d^{17} = 1,4315$
Propylèneglycol $CH_3 - CHOH - CH_2OH$	$Eb_{15} = 88°$	$d^{17}_4 = 1,037$	$n_d^{17} = 1,4325$
Triméthylèneglycol $CH_2OH - CH_2 - CH_2OH$.	$Eb_{15} = 116°$	$d^{17}_4 = 1,057$	$n_d^{20} = 1,4386$
Diéthylèneglycol $(CH_2OH - CH_2)_2O$	$Eb_{17} = 137°$	$d^{17} = 1,132$	$n_d^{17} = 1,4482$
Glycérol $CH_2OH - CHOH - CH_2OH$	$Eb_5 = 168°$	$d^{15}_4 = 1,263$	$n_d^{17} = 1,4735$

b) Mode opératoire. — On mélange dans le ballon 80 à 100 cm³ de l'entraîneur choisi avec de petites quantités (2 à 3 g.) exactement pesées d'un ou plusieurs polyols. On porte à l'ébullition; les vapeurs condensées se rassemblent dans le tube latéral. Le polyol entraîné s'accumule au fur et à mesure au bas du tube latéral où il peut être mesuré par lecture de son volume. Lorsque le niveau du polyol semble ne plus varier, on lave le réfrigérant cinq à six fois avec 15 à 20 cm³ de l'entraîneur. L'entraînement ne doit être considéré comme terminé que lorsque le volume du polyol est constant. On agite le mélange avec une fine baguette de verre afin de faire tomber les gouttelettes de polyol fixées sur les parois du tube. On laisse reposer, on lit le volume et grâce au robinet on extrait le polyol. On peut le caractériser par ses propriétés physiques, en particulier par son indice de réfraction.

c) Comportement de divers polyols a l'égard d'entraîneurs appartenant a la série aliphatique. — 1) *Essais avec l'éther de pétrole.* — Nous avons utilisé les fractions d'éther de pétrole dont les points d'ébullition sont : 35°-55°, 60°-70°, 65°-70°, 70°-75°, 75°-80°.

Nous avons fait les essais avec l'eau, le glycol et le triméthylèneglycol.

L'eau n'est pas entraînée avec la fraction 35°-55°, mais l'est quantitativement en 7 heures par la fraction 60°-70°.

Le glycol nous a donné les résultats suivants :

Le glycol est entraîné partiellement par les fractions de point d'ébullition inférieur à 70° et quantitativement en 11 heures par la fraction 70°-75° et en 7 heures par la fraction 75°-80°.

Le triméthylèneglycol n'est pas entraîné au bout de 4 heures par

les fractions dont les points d'ébullition sont inférieurs à 75°, mais la fraction 75°-80° l'entraîne quantitativement en 12 heures.

Nous avons pensé pouvoir séparer le triméthylèneglycol de l'éthylèneglycol en employant les fractions de point d'ébullition inférieur à 75° et en interposant deux colonnes de 14 cm., ce qui porte la hauteur de colonne émergente à 42 cm.

Le glycol mélangé au triméthylèneglycol entraîne ce dernier pour la fraction 70°-75° qui nous paraissait la seule utilisable puisque l'entraînement du glycol est beaucoup trop lent avec les fractions inférieures à 70°.

Leur séparation par ce moyen est donc impossible. Un mélange de triméthylèneglycol et de propylèneglycol n'est pas entraîné avec la fraction 55°-60°.

En résumé, l'éther de pétrole ne présente guère d'intérêt. On aurait pu penser qu'une séparation du glycol, du triméthylèneglycol était possible avec des hauteurs variables de colonnes. Nous n'avons rien obtenu d'intéressant; d'autre part, son danger d'inflammabilité est tel qu'il est difficilement applicable dans la pratique. Nous avons alors choisi d'autres solvants. Parmi les dérivés halogénés qui ont retenu notre attention, citons le chloroforme et le trichloréthylène.

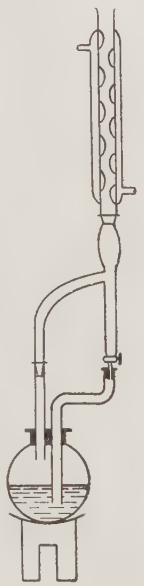

Fig. 1 *bis*.

2) *Essais avec le chloroforme.* — Comme la densité du chloroforme est plus élevée que celle des solvants employés jusqu'ici, nous avons légèrement modifié notre appareil de distillation (fig. 1 *bis*), afin que le polyol puisse s'accumuler à la partie supérieure du tube latéral sans être refloué dans le ballon. Un tube coudé relie la partie inférieure du tube latéral au ballon. En réglant le robinet, on peut maintenir le polyol à la partie supérieure du chloroforme et obtenir une distillation continue. Les premiers essais ont porté sur le glycol, et nous avons observé qu'il n'était pas entraîné par le chloroforme. Il en était de même pour les autres polyols.

On sait que le glycol et l'eau sont miscibles en toutes proportions, leur séparation par distillation directe est très difficile, car on ne peut enlever toute l'eau qu'en entraînant du glycol. En effet, il faut porter le mélange à 110° pour enlever l'eau complètement, ce qui entraîne une partie du glycol.

Nous avons essayé de serrer de plus en plus près les conditions qui conduisent à la séparation la plus complète possible de l'eau sans

entraîner le glycol. Nous avons pensé qu'une distillation du mélange en présence de chloroforme permettrait d'atteindre ce but.

Pour vérifier cette hypothèse, nous avons pris du chloroforme saturé d'eau auquel nous avons ajouté une quantité connue de glycol et d'eau. Nous avons mesuré la quantité d'eau entraînée et nous l'avons caractérisée par son indice de réfraction.

Quelles que soient les quantités d'eau et de glycol, mises en présence, le liquide recueilli présente souvent le même indice de réfraction. En appliquant la loi des mélanges, on connaît composition centésimale du mélange ; on en déduit la quantité de glycol et d'eau entraînée. Cette méthode donne de bons résultats à la condition que

Prise d'essai du glycol en g.	Quantité eau ajoutée en cm³	Volume lu	n_d	Quantité glycol entraînée calculée d'après l'indice
0,9926	1	1,05	$n_d^{16} = 1,3415$	8,2 o/o
1,9977	2	2,1	$= 1,3385$	5,1 o/o
2,4922	2	2,05	$= 1,3375$	5,8 o o
7,4943	2,5	2,55	$= 1,3385$	5,1 o/o
10,0334	0,5	0,55	$= 1,3425$	9,2 o/o
10,0334	1	1,05	$= 1,3385$	5,1 o/o
10,0334	2	2,1	$= 1,3385$	5,1 o/o
10,537	3	3,15	$= 1,3385$	5,1 o/o

la proportion d'eau soit faible, car la quantité de glycol entraînée est trop importante pour des mélanges renfermant plus de 50 o/o d'eau. On peut donc séparer l'eau d'un polyol par ce procédé.

3) *Essais avec le trichloréthylène.* Eb. 87°. — L'eau et le glycol sont entraînés quantitativement.

Le triméthylèneglycol n'est pas entraîné. Un mélange de glycol et de triméthylèneglycol n'est pas entraîné.

Le trichloréthylène ne présente donc pas d'intérêt pratique, puisqu'il n'est pas possible de séparer l'eau d'un polyol ou deux polyols entre eux.

Dans la série aliphatique, il faut donc retenir le chloroforme qui permet de séparer l'eau des polyols. On peut considérer cette séparation comme un début de dessiccation que l'on peut compléter en mettant ceux-ci dans un dessiccateur à vide sulfurique. Les pertes sont faibles s'il y a de faibles quantités d'eau, par rapport aux polyols. Dans ce cas, on peut doser l'eau avec une précision suffisante.

CHAPITRE III

ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES POLYOLS A L'ÉGARD DES CARBURES AROMATIQUES ET CYCLANIQUES

Nous avons étudié parmi les carbures aromatiques, le benzène, le toluène, le xylène.

Parmi les carbures cyclaniques, le cyclohexane, le méthylcyclohexane, le diméthylcyclohexane.

Enfin parmi les carbures bicycliques appartenant à la série du naphtalène, nous avons choisi : la tétraline et la décaline.

A. — Benzène. Eb. 80°. — Les expériences ont été effectuées avec des produit absolument anhydres. La hauteur de la colonne émergente était de 14 puis de 28 cm. Nous avons étudié successivement le comportement de chaque polyol, soit seul, soit en mélange.

Le propylèneglycol, le triméthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le glycérol, ne sont pas entraînés par le benzène.

L'eau est entraînée quantitativement en 1 heure et le glycol en 40 heures est entraîné dans la proportion de 80 o/o.

Si l'eau est entraînée rapidement, le glycol par contre est entraîné trop lentement. Il était tout indiqué de voir si une séparation du glycol d'autres polyols, du propylèneglycol et du triméthylèneglycol, en particulier, était possible.

Le glycol associé à un autre polyol n'est pas entraîné, donc on ne peut séparer le glycol du propylèneglycol ou du triméthylèneglycol ; il nous restait à étudier le cas de l'eau et d'un polyol. Nous avons étudié celui de l'eau et du glycol, de l'eau et du glycérol. Nous avons obtenu les résultats suivants :

Eau en cm³	Glycol en cm³	Temps en h.	Volume lu en cm³	n_d
2	1,3	2 h.30	2,5	$n_d^{17} = 1,3505$
2	1,15	1 h.45	2,2	$= 1,3469$
5	1,15	10 h.30	5,3	$= 1,3415$

Eau en cm³	Glycérol	Temps en h.	Volume lu en cm³	n_d
0,7	0,21	2 h.30	0,7	$n_d^{17} = 1,3371$

Si nous comparons ce tableau avec celui fourni par le chloroforme (voir chapitre précédent), on voit que le chloroforme donne de meilleurs résultats. La séparation de l'eau d'un autre polyol par le chloroforme est plus sélective, Cependant une correction est possible en tenant compte de l'indice de réfraction.

Si on a un mélange de trois, quatre, cinq polyols, le benzène n'entraîne aucun polyol ; si l'on ajoute de l'eau, celle-ci est entraînée et avec elle un peu des polyols comme nous l'avons vu précédemment. Le benzène ne présente aucun intérêt pratique; nous avons donc utilisé l'homologue supérieur du benzène, le toluène.

B. — Toluène. Eb. 110°-111°. — Nous avons étudié successivement chaque polyol comme précédemment.

1° *Cas d'un polyol.* — Le glycérol, le diéthylèneglycol, ne sont pas entraînés. 75 à 80 o/o de propylèneglycol et 5 o/o de triméthylèneglycol sont entraînés, quelle que soit la hauteur de la colonne utilisée. Seul, le glycol est entraîné quantitativement en 7 heures.

2° *Cas de deux polyols ou d'un polyol ou de l'eau.* — Comme le triméthylèneglycol n'est que partiellement entraîné nous avons essayé de séparer le glycol du triméthylèneglycol qui ont des points d'ébullition très voisins, et de ce fait s'entraînent mutuellement par distillation directe. Nous avons pensé que des longueurs variables de colonnes pourraient réaliser une séparation sélective de ces deux polyols.

La séparation du glycol, du triméthylèneglycol est impossible car même avec une colonne de 60 cm., le glycol entraîne du triméthylèneglycol. Nous avons en effet remarqué que le glycol entraîne facilement le triméthylèneglycol, si à une quantité donnée de triméthylèneglycol on ajoute des quantités croissantes de glycol, le triméthylèneglycol est entraîné quantitativement. Il en est de même pour la séparation du glycol, du propylèneglycol. Le glycol entraîne également le propylèneglycol. Il favorise l'entraînement de ces deux polyols, seul le cas d'un mélange de glycol et de diéthylèneglycol ou de glycérol est à retenir car dans ce cas le glycol est séparé sélectivement.

Mais nous n'avons pas poursuivi nos recherches, car le cyclohexane nous a donné, comme nous le verrons plus loin, des résultats plus satisfaisants.

3° *Cas de plusieurs polyols.* — On peut séparer le glycol du diéthylèneglycol et du glycérol, la séparation est sélective et quantitative.

Comme nous avons trouvé que le toluène pouvait être employé pour un nombre de cas très limités, nous avons préféré étudier d'autres entraîneurs, et nous avons choisi le xylène que préconisent H. Lamprey, E. Sommer, A. D. Kiffer (17), pour le dosage de l'éthylèneglycol dans un antigel.

C. — Xylène (Xylène commercial). Eb. 130°. — Nous avons étudié systématiquement le comportement de chaque polyol déjà cité.

1° *Cas d'un polyol.* — Le glycérol et le diéthylèneglycol ne sont pas entraînés. Le triméthylèneglycol est partiellement entraîné; le propylèneglycol, le glycol sont entraînés quantitativement alors que le toluène n'entraîne que partiellement le propylèneglycol et le triméthylèneglycol.

Dès lors, il était intéressant d'étudier le cas d'un mélange de deux polyols, et en particulier celui du glycol, du propylèneglycol, du triméthylèneglycol associés au diéthylèneglycol ou au glycérol.

2° *Groupe de deux polyols, ou d'un polyol et de l'eau :*

	Prise essai en cm³	Volume théorique	Volume lu	n_d
Glycol . . . . Glycérol . . .	0,8 0,8	0,8	1	$n_d^{17} = 1,4485$
Glycérol . . . Glycol	0,8 0,97	0,97	1,1	$n_d^{17} = 1,4455$
Propylèneglycol . Glycérol . . .	2,3 1,9	2,3	2,8	$n_d^{17} = 1,4495$
Glycol . . . . Diéthylèneglycol.	1,27 1,64	1,27	1,5	$n_d^{17} = 1,4425$
Propylèneglycol . Diéthylèneglycol.	0,81 0,85	0,81	0,85	$n_d^{15} = 1,4405$
Triméthylèneglycol . . . . Glycérol . . .	0,52 4,20	0,52	0,70	$n_d^{17} = 1,4552$

Comme l'indique l'indice de réfraction du mélange recueilli, le glycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol entraînent le glycérol et le diéthylèneglycol. On ne peut donc séparer sélectivement les trois premiers polyols des deux derniers.

Ils ne peuvent être séparés et dosés quantitativement qu'en l'absence d'autres polyols à points d'ébullition élevés, comme l'ont déjà remarqué H. Lamprey, E. Sommer et A. D. Kiffer (17).

De même, la séparation de l'eau des polyols par le xylène n'est pas sélective, l'eau entraîne toujours une partie du polyol.

En résumé, le benzène n'entraîne pas le glycol quantitativement, le toluène l'entraîne quantitativement, mais n'entraîne que partiellement le propylèneglycol et le triméthylèneglycol. Le xylène entraîne quantitativement deux de ces trois polyols, mais leur séparation des autres polyols à points d'ébullition élevé est impossible. Ayant constaté que le meilleur entraîneur parmi les carbures étudiés était celui dont le point d'ébullition était le plus élevé, il était tout indiqué pour nous de voir si les carbures hydrogénés correspondants n'auraient pas une action plus efficace. C'est pourquoi nous avons successivement étudié : le cyclohexane, le méthyl-cyclohexane et le diméthyl-cyclohexane.

A. — Cyclohexane. Eb. 80°5.

Nous avons étudié systématiquement le comportement de chaque polyol à l'égard de cet entraîneur.

1° Cas d'un polyol et de l'eau. — Le diéthylèneglycol et le glycérol ne sont pas entraînés quelle que soit la longueur de la colonne utilisée et la durée de chauffage. Par contre, le glycol, le propylèneglycol et le triméthylèneglycol, ainsi que l'eau sont entraînés quantitativement, et ceci quelle que soit la hauteur de la colonne.

	Hauteur colonne	Prise d'essai en cm³	Volume lu au bout de : 10′	20′	30′	45′	60′	120′	240′	300′	420′	600′	660′
Glycol	14 cm	0,82	0,2	0,3	0,5	0,65	0,8	0,8	—	—	—	—	—
	14	3,01	—	—	—	—	1,5	—	—	3,05	—	—	—
	23	4,46	—	—	—	—	—	—	—	4,5	—	—	—
	50	1,75	—	—	—	—	—	0,4	—	1,1	—	1,7	1,75
Propylène-glycol	14	0,8	0,1	0,4	0,5	0,75	0,8	0,85	—	—	—	—	—
	23	4,75	—	—	—	—	2	3,2	4,2	—	4,8		
	23	1,77	—	—	—	—	0,8	1,4	1,8	1,8	—	—	—
Triméthylène-glycol	23	4,63						3	3,8	4,58	4,58		
Eau	14	5					5	5					
	23	2				2,2							

Pour entraîner le propylèneglycol, nous préférons employer une colonne de 23 cm, car l'indice de réfraction du polyol entraîné est de : $n_d^{17} = 1{,}4315$ au lieu de $n_d^{17} = 1{,}4332$, ce qui indique qu'une petite quantité de cyclohexane est dissoute dans le propylèneglycol, le volume lu est légèrement supérieur au volume théorique. Si l'on évapore le cyclohexane, on augmente l'indice de réfraction $n_d^{17} = 1{,}4332$. Toutes les expériences avec le propylèneglycol ont été effectuées de préférence avec une colonne de 23 cm.

2° Groupe de deux polyols. — a) *Cas d'un polyol entraîné par le cyclohexane et d'un autre polyol non entraîné.* — 1) Mélange de glycérol et d'un autre polyol.

Le tableau ci-après rend compte des résultats.

On voit que le glycol, le triméthylèneglycol, le propylèneglycol sont séparés quantitativement et sélectivement du glycérol. L'eau peut être séparée du glycérol, nos résultats se rapprochent de ceux obtenus avec le benzène.

Nous remarquons, néanmoins, que le triméthylèneglycol n'est pas entraîné quantitativement en présence de proportions importantes de glycérol. On peut rapprocher ces résultats du fait que l'entraînement par le cyclohexane du glycol, du propylèneglycol, du triméthylèneglycol est ralenti par la présence du glycérol. La courbe ci-dessous

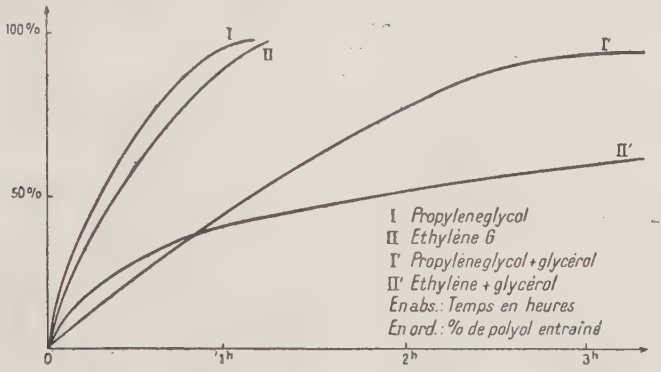

Fig. 2. — Ralentissement du passage des polyols en présence de glycérol.

donne le pourcentage de polyol entraîné en fonction du temps dans le cas où les polyols sont seuls, ou dans le cas où ils sont en présence de glycérol. Comme on le voit, le ralentissement est particulièrement accusé pour le triméthylèneglycol (tableau page suivante).

On peut penser qu'une partie du triméthylèneglycol est retenue par le glycérol, s'il se trouve en présence de fortes quantités de gly-

	Prise d'essai en cm³	Vol. théorique	Volume lu au bout de : 1/2 h.	1 h.	1 h. 30	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h. 30	7 h. 30	10 h.	N_D
Glycol	2,17	2,17	0,7	0,9		1,1	1,4	1,7	1,9	2,2	2,25		$N_D^{17} = 1,4312$
Glycérol	0,80												
Glycol	0,28	0,28	0,10	0,25		0,25							$N_D^{17} = 1,4315$
Glycérol	0,80												
Glycol	1,31	1,31	0,15	0,35		0,55	0,9		1,1		1,35		$N_D^{17} = 1,4315$
Glycérol	0,37												
Propylèneglycol	1,17	1,17	0,7	1	1,1	1,2	1,21						$N_D^{17} = 1,4322$
Glycérol	0,37												
Propylèneglycol	0,50	0,50	0,2	0,4	0,5	0,5	0,5						$N_D^{17} = 1,4322$
Glycérol	0,94												
Propylèneglycol	0,72	0,72		0,3	0,7		0,8	0,8					$N_D^{17} = 1,4325$
Glycérol	0,43												
Propylèneglycol	1,15	1,15		0,45		0,9		1,1					$N_D^{17} = 1,4325$
Glycérol	1,22												
Triméthylèneglycol	1,15	1,15				0,3	0,4	0,7	0,8	0,85		1,1	$N_D^{17} = 1,4395$
Glycérol	0,37												
Triméthylèneglycol	0,63	0,63		0,1		0,2		0,55	0,6				$N_D^{17} = 1,4395$
Glycérol	0,25												
Triméthylèneglycol	0,33	0,33	0,15	0,10	0,15	0,2	0,25	0,35					$N_D^{17} = 1,4395$
Glycérol	0,6												
Triméthylèneglycol	0,29	0,29				0,1				0,15			$N_D^{17} = 1,4395$
Glycérol	0,96												
Triméthylèneglycol	1	1		0,1		0,3				0,7	0,8	0,8	$N_D = 1,4395$
Glycérol	3,96												
Eau	1	1	0,4	1									$N_D^{17} = 1,3370$
Glycérol	2,77												

cérol ; c'est pourquoi la séparation n'est pas quantitative. On verra par contre que l'homologue supérieur du cyclohexane, le méthylcyclohexane entraîne quantitativement le triméthylèneglycol et un peu de glycérol.

2) Cas d'un mélange de diéthylèneglycol et d'un polyol entraînable. — Nous pensions pouvoir séparer plus rapidement le glycol du diéthylèneglycol en employant une colonne de 14 cm. Or, dans ce cas, le glycol entraîne un peu de diéthylèneglycol. En effet, nous avons obtenu les résultats suivants :

Glycol : prise d'essai en cm³	0,4	0,9	2,3	3,35
Diéthylèneglycol : prise d'essai en cm³ .	0,44	0,72	1,22	1,60
volume lu en cm³	0,6	1,9	2,7	3,7

Pour remédier à cet inconvénient, nous avons pensé qu'en augmentant la longueur de la colonne, le diéthyléneglycol ne serait pas entraîné. L'expérience nous a montré que l'adjonction d'une colonne de 14 cm. déjà décrite, permet l'entraînement quantitatif du glycol et une séparation sélective du diéthylèneglycol. Voici les résultats obtenus :

	Prise d'essai en cm³	Vol. théor.	Volume lu au bout de :						n_d
			1 h	2 h. 30	5 h.	5 h. 30	8 h.	10 h.	
Glycol . . .	1,45	1,45	0,1	0,55	1,2	1,3	1,4	1,4	$n_d^{17} = 1,4315$
Diéthylèneglycol . . .	0,54								
Glycol . . .	1,41	1,41	0,15	0,5	1,1	1,3	1,4	1,4	$n_d^{17} = 1,4315$
Diéthylèneglycol . . .	0,81								

L'expérience nous a montré qu'une colonne de 23 cm. permettait une séparation sélective du glycol, du diéthylèneglycol.

Le propylèneglycol est rapidement séparé du diéthylèneglycol comme l'indiquent nos résultats.

	Prise d'essai en cm³	Vol. théor.	Volume lu au bout de : 1 h.	2 h.	2 h. 30	n_d
Propylèneglycol . .	1,18	1,18	0,5	0,8	1,2	$n_d^{17} = 1{,}4325$
Diéthylèneglycol . .	1,02					
Propylèneglycol . .	0,68	0,68	0,5	0,7	0,7	$n_d^{17} = 1{,}4325$
Diéthylèneglycol . .	1					

Enfin, le triméthylèneglycol est séparé quantitativement du diéthylèneglycol quelles que soient les quantités de diéthylèneglycol que l'on ajoute au triméthylèneglycol :

	Prise d'essai en cm³	Vol. théor.	Volume lu au bout de : 2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.	7 h.	8 h.	n_d
Triméthylène-glycol . .	0,58	0,58	0,15		0,3		0,5		0,6	$n_{17}^d = 1{,}4395$
Diéthylèneglycol . . .	2,77									
Triméthylène-glycol . .	1,95	1,95	0,8	1,1		1,6		1,8	2	$n_{17}^d = 1{,}4395$
Diéthylèneglycol . . .	0,76	1,9								

Dans le cas du mélange triméthylèneglycol-diéthylèneglycol, il ne se présente donc pas de phénomène semblable à celui que nous avons observé pour le mélange triméthylèneglycol-glycérol.

Ainsi, le glycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol peuvent être séparés sélectivement et quantitativement du diéthylèneglycol. Il faut noter cependant un ralentissement de leur entraînement, mais celui-ci est moindre que dans le cas des mélanges de ces polyols avec le glycérol.

b) *Cas de deux polyols entraînables par le cyclohexane.* — On a pensé que deux polyols séparément entraînables par le cyclohexane devaient l'être également lorsqu'ils étaient mélangés. L'expérience a pleinement confirmé cette façon de voir. Aussi nous n'insisterons pas sur ce fait. Nous pouvons dire que ; « *Lorsqu'un mélange est com-*

posé de deux ou trois polyols tels que : l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol, ces polyols sont entraînés quantitativement par le cyclohexane ».

L'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol étant entraînés plus ou moins rapidement, nous avons pensé qu'en augmentant la hauteur de la colonne émergente, nous pourrions séparer le glycol du triméthylèneglycol ou du propylèneglycol. Quelle que soit la hauteur de la colonne que nous avons utilisée (28, 45 et 60 cm.) le triméthylèneglycol et le propylèneglycol sont entraînés avec le glycol. Nous n'avons pas poursuivi les expériences puisque leur séparation s'est révélée impossible par cette voie.

c) *Cas de deux polyols non entraînables par le cyclohexane.* — On sait que le glycérol et le diéthylèneglycol ne sont pas entraînés par le cyclohexane. On peut donc penser, *a priori*, qu'ils ne le seront pas, si on les associe. Cette manière de voir a été confirmée par l'expérience qui a montré qu'en fait aucun entraînement n'avait lieu.

3° Groupe de trois polyols. — a) *Cas d'un mélange contenant un seul polyol non entraînable.* — D'après ce qui précède, on peut penser que les polyols entraînés séparément, le seront aussi dans ce cas. C'est ce que confirme l'expérience. On voit par le tableau suivant que seuls le glycol et le propylèneglycol sont entraînés et qu'il n'y a pas co-entraînement de diéthylèneglycol, ou du glycérol.

	Prise d'essai en cm³	Volume théorique	Volume lu au bout de :				
			1 h.	2 h.	3 h. 30	7 h.	10 h.
Glycol	0,82						
Propylèneglycol	0,75	1,57	0,5	1,05	1,35	1,55	1,6
Diéthylèneglycol	0,80						
Glycol	0,95						
Propylèneglycol	0,66	1,61	0,75	0,9	1,4	1,6	1,6
Glycérol	0,42						
Glycol	0,71						
Triméthylèneglycol	0,60	1,31	0,5	0,9	1,3	1,3	
Glycérol	0,55						

b) *Cas d'un mélange de trois polyols contenant deux polyols non entraînables.* — L'entraînement du troisième polyol est quantitatif.

et sélectif. Si on a des mélanges de glycol, diéthylèneglycol et glycérol, on devra utiliser une colonne de 23 cm. car le glycérol n'empêche pas l'entraînement déjà signalé du diéthylèneglycol par le glycol.

	Hauteur de colonne	Prise d'essai en cm³	Vol. théor.	Volume lu au bout de : 1 h.	2 h.	4 h.	6 h.	8 h.	n_D
Glycol . . . Diéthylène G.. Glycérol . .	14 cm.	1,15 0,83 0,66	1,15	0,6		1,1	1,35	1,4	$n_D^{17} = 1,4360$
Glycol . . . Diéthylène G.. Glycérol . .	23 cm.	0,91 0,75 0,17	0,91	0,5	0,9	0,9			$n_D^{17} = 1,4315$
Glycol . . . Diéthylène G.. Glycérol . .	23 cm.	0,64 0,70 0,55	0,64		0,3	0,6	0,65		$n_D^{17} = 1,4315$

Le propylène et le triméthylèneglycol se séparent très aisément du glycérol et du diéthylèneglycol comme le prouve le tableau ci-dessous :

	Prise d'essai en cm³	Vol. théor.	Volume lu au bout de : 1 h.	2 h. 30	4 h.	7 h. 30	11 h. 30	17 h.	n_D
Propylène G. . . Diéthylène G.. Glycérol G. . .	0,88 0,65 0,54	0,88	0,5	0,8	0,9				$n_D^{18} = 1,4321$
Triméthylène G.. Diéthylène G.. .	1,10 0,86	1,1		0,5	0,6	0,8	1	1,1	$n_D^{15,5} = 1,4405$

c) *Cas d'un mélange de trois polyols entraînables par le cyclohexane.* — Ces trois polyols sont entraînés quantitativement.

4° Groupe de plusieurs polyols. — Dans tous les cas étudiés, nous avons constaté que l'eau, l'éthylèneglycol, le propylène et le triméthylèneglycol sont entraînés par le cyclohexane, alors que le diéthylèneglycol et le glycérol ne le sont pas. Nous avons fait quel-

ques mélanges de ces polyols et nous avons obtenu les résultats suivants :

	Prise d'essai en cm³	Volume théorique	Volume lu au bout de :				
			1 h.	2 h. 30	5 h.	8 h.	10 h.
Ethylène G. . . Propylène G. . Triméthylène G.. Eau	1,88 2,03 1,28 2	7,19	2,8	6,6	6,9	7	
Ethylène G. . . Propylène G. . . Triméthylène G.. Diéthylène G.. .	0,55 0,49 0,64 1,4	1,68	0,4	0,7	1,1	1,5	1,7
Triméthylène G. Propylène G. . . Glycérol . . .	0,76 0,90 0,73	1,66	0,2	0,9	1,4	1,6	1,62
Ethylèneglycol . Propylène G. . . Triméthylène G.. Diéthylène G.. . Glycérol . .	0,6 0,57 0,6 0,51 0,49	1,77	0,7	1,4	1,7	1,75	1,75

Ainsi le cyclohexane permet de diviser un mélange de cinq polyols en deux groupes :

les polyols entraînables : éthylèneglycol, propylène et triméthylèneglycol ;

les polyols non entraînables : diéthylèneglycol et glycérol.

Notre méthode peut rendre de grands services pour la recherche des succédanés de la glycérine (éthylène-propylène-triméthylèneglycol) qui lui sont parfois frauduleusement ajoutés.

La précision de nos résultats est de l'ordre de 1-2 o/o.

La méthode est rapide et permet des dosages en séries.

Le triméthyleneglycol n'est pas totalement entraîné s'il existe, dans une proportion inférieure à 30 o/o par rapport à celle du glycérol. Nous avons pensé que l'homologue supérieur du cyclohexane entraînerait peut-être le triméthylèneglycol quantitativement et sélectivement en présence de glycérol car l'étude des carbures aromatiques nous a montré que l'homologue supérieur du benzène était meilleur entraîneur que le benzène. C'est pourquoi, nous avons fait des essais avec le méthylcyclohexane.

B. — Méthylcyclohexane. Eb. 101°.

Nous avons étudié le comportement de chaque polyol, en fonction du temps.

1° Cas d'un polyol :

	Prise d'essai en cm³	Volume lu au bout de : 1/2 h.	1 h.	1 h. 30	2 h.	3 h.	4 h.	5 h.	6 h.	7 h	13 h.	18 h.	25 h.
Ethylèneglycol . .	0,89	0,3	0,6	0,8	0,8	0,85							
Propylène G.	0,96	0,6	0,7	0,8	0,9	0,9							
Triméthylène G. . .	0,67		0,4		0,6	0,65							
Diéthylène G	0,99						0,15			0,2	0,25	0,35	0,4
Glycérol . .	1,36							0,1	0,25		0,3		

Comme on le voit, l'entraînement du glycol, du propylèneglycol et du triméthylèneglycol est plus rapide qu'avec le cyclohexane. S'il est meilleur entraîneur, il faut supposer que la séparation des polyols

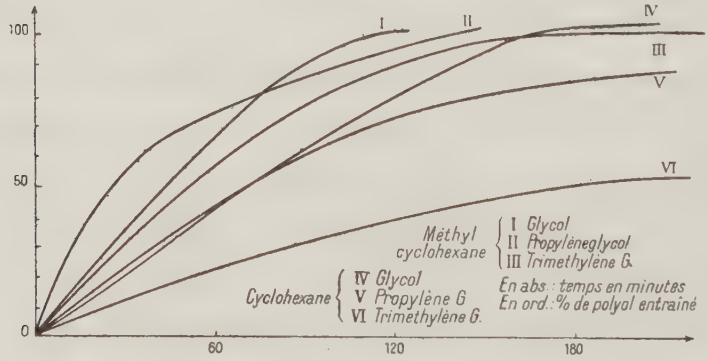

Fig. 3. — Passage des polyols en fonction du temps.

entre eux ne sera pas sélective. On constate, en effet, que le diéthylèneglycol est entraîné partiellement par le méthylcyclohexane et que le glycérol commence à être entraîné après 5 heures de chauffage.

2° Groupe de deux polyols :

	Prise d'essai en cm³	Vol. lu au bout de 1 h.	n_D^{18}	Vol. lu au bout de 2 h.	n_D^{18}	Vol. lu au bout de 3 h.	n_D
Ethylèneglycol . . .	1,44						
Glycérol	1,38	0,73	1,4309	1,4	1,4330	1,5	1,4490

	Prise d'essai en cm³	Volume lu au bout de :							n_D^{17}
		1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	6 h.	9 h.	12 h.	
Triméthylèneglycol .	1								
Glycérol	7,9	0,2	0,7	0,75	0,8	1			1,4392

	Prise d'essai en cm³	Volume lu au bout de :							n_D^{17}
		1 h.	2 h.	3 h.	4 h.	6 h.	9 h.	12 h.	
Triméthylène G. .	1,86	0,2	0,5	0,9	1,2	1,6	1,85		1,4395
Glycérol. . . .	7,9	5							
Triméthylène G. .	3,34	1	2,2	2,5	2,8		3,6	4	1,4469
Glycérol. . . .	7,9								
Triméthylène G. .	1,23			1,2		1,25			1,4410
Glycérol. . . .	0,76								

Ainsi, la séparation du glycol, et *a fortiori* celle du propylèneglycol, est impossible, car l'indice de réfraction croît avec le temps, et par conséquent, la quantité de glycérol entraîné croît elle aussi.

Quant à la séparation du triméthylèneglycol, du glycérol, on peut dire qu'elle est sélective si les quantités en poids de triméthylèneglycol, par rapport au glycérol, sont inférieures à 30 o/o. En prenant l'indice de réfraction et en se référant à une table d'indice et de densité du mélange triméthylèneglycol-glycérol en fonction de la teneur en glycérol, on peut faire la correction au volume lu si l'indice de réfraction est supérieur à celui du triméthylèneglycol pur.

Dans tous les cas où il faut prolonger les expériences plus de 7 heures, le glycérol est entraîné. En arrêtant les expériences après

8 ou 9 heures de chauffage, on peut dire que s'il est en faible proportion, le triméthylèneglycol est quantitativement et sélectivement entraîné. On peut recueillir le polyol qui s'est accumulé au fond du tube latéral, en prolongeant le chauffage on remarque que le liquide recueilli n'est plus du triméthylèneglycol mais du glycérol, car il y a brusque augmentation de l'indice de réfraction.

Par notre procédé on peut ainsi obtenir des glycérines exemptes de triméthylèneglycol qui sont particulièrement recherchées pour la préparation des glycérines à dynamite, car le mélange triméthylèneglycol-glycérol est inapte tel quel à la fabrication de cet explosif. Le méthylcyclohexane peut donc rendre des services dans ce domaine.

Si l'on veut séparer le triméthylèneglycol du glycérol lorsque la teneur en triméthylèneglycol est supérieure à 20 o/o, on peut utiliser le méthylcyclohexane, en ayant soin de prélever du liquide entraîné toutes les heures et de noter l'indice de réfraction. Une brusque augmentation de l'indice de réfraction indique que le glycérol a commencé à être entraîné. Pour le dosage, il faut faire la correction que nous avons signalée plus haut.

Afin de compléter l'étude de la série cyclanique, nous avons étudié le diméthylcyclohexane.

C. — Diméthylcyclohexane. Eb. 120°-124°.

Tous les polyols sont entraînés par ce carbure, mais le glycérol est entraîné quantitativement en 16 heures.

Certains produits de parfumerie, comme nous le verrons dans les chapitres suivants, renferment des polyols dont le glycérol, en particulier. Les entraîneurs ordinaires cités jusqu'ici se sont montrés inefficaces, outre la rareté de ces produits, l'entraînement est trop long. Nous avons jugé utile de chercher si un carbure à point d'ébullition plus élevé que le diméthylcyclohexane ne pourrait pas nous donner satisfaction. C'est pourquoi nous avons été amenés à étudier les carbures bicycliques de la série du naphtalène. Nous n'avons pu utiliser le naphtalène, car il est solide (fusion : 63°). Le méthylnaphtalène est un corps très rare, son application est donc limitée. Nous nous sommes adressés aux dérivés hydrogénés du naphtalène, tels que la tétraline et la décaline.

CHAPITRE IV

ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES POLYOLS A L'ÉGARD DES CARBURES BICYCLIQUES

A. — Tétraline. Eb. 204°-206°.

L'éthylèneglycol, le propylèneglycol et le triméthylèneglycol sont entraînés quantitativement par la tétraline. Leur étude ne présente plus guère d'intérêt, puisque nous avons trouvé que certains entraîneurs pouvaient nous convenir. Nous avons donc étudié particulièrement le comportement des deux polyols, dont l'entraînement s'est révélé très lent jusqu'ici : le diéthylèneglycol et le glycérol.

	Prise d'essai	Volume lu au bout de :					
		15 min.	30 min.	45 min.	60 min.	120 min.	180 min.
Glycérol . .	1,03	0,55	0,75	0,85	0,87	1	
Diéthylène G..	0,94	0,15		0,2	0,45	0,5	0,65
Glycérol . .	0,88	0,25	0,75	0,85	0,87		

Ainsi, comme nous le supposions, le diéthylèneglycol et le glycérol sont entraînés quantitativement et plus rapidement qu'avec le diméthylcyclohexane. Mais nous remarquons que, contrairement à ce que nous avons observé dans les expériences précédentes, le diéthylèneglycol est plus difficilement entraîné que le glycérol. Afin d'améliorer nos résultats, nous avons pensé que la décaline serait plus efficace que la tétraline, nos expériences nous ayant montré que les carbures hydrogénés étaient meilleurs entraîneurs que les carbures non hydrogénés correspondants.

B. — Décaline. Eb. 187°-188°.

Nous avons étudié le comportement du diéthylèneglycol et du glycérol afin de comparer l'action de la décaline à celle de la tétraline.

1° *Cas d'un polyol et de l'eau :*

	Prise d'essai en cm³	Volume lu au bout de :				$\frac{\Delta E}{E}$
		10 min.	15 min.	30 min.	60 min.	
Triméthylèneglycol .	1	0,7	—	1		0
Diéthylèneglycol . .	1,04	0,7	—	0,85	1,05	+ 0,96
Glycérol	0,86	0,65	0,85	—	—	— 1,1
Eau	1	0,5.	1			0

Le diéthylèneglycol et le glycérol sont entraînés quantitativement et plus rapidement qu'avec la tétraline. Cependant, l'expérience nous montre que le diéthylèneglycol est entraîné plus lentement que le glycérol. La décaline présente le grand avantage sur tous les autres entraîneurs employés jusqu'ici de ne pas mouiller le verre. Aussi, nos résultats sont à 1 o/o près, environ.

2° *Groupe de plusieurs polyols :*

	Prise d'essai en cm³	Volume théorique	Volume lu au bout de:						$\frac{\Delta E}{E}$
			10 m.	20 m.	40 m.	60 m.	120 m.	180 m.	
Glycérol . .	1,60								
Triméthylèneglycol	0,88								
Eau	0,09	2,57	1,4	1,6	2,1	2,15	2,4	2,55	— 0,8
Glycol	0,65								
Propylèneglycol .	0,70								
Diéthylène G.. .	0,59	2,46	2	2,1	2,25	2,45			— 0,4
Glycérol . . .	0,52								
Glycol	0,61								
Triméthylène G..	0,67								
Diéthylène G.. .	0,58	2,48	0,8	1,6	2,1	2,5			+ 0,8
Glycérol . . .	0,53								
Glycol	0,53								
Propylène G. . .	0,57								
Triméthylène G..	0,54	2,58	2	2,4	2,6				+ 0,7
Diéthylène G.. .	0,50								
Glycérol . . .	0,44								

Comme on le voit, les erreurs d'expériences sont très faibles, puisque nos résultats sont à 0,5-1 o/o. Sachant que le cyclohexane permet de séparer deux polyols sur quatre pour les deux mélanges du centre de ce tableau, on peut déduire des densités et indices de réfraction les pourcentages de chacun des composants. Une application pratique de notre méthode a été faite sur des produits renfermant des mélanges de ces polyols associés à un excipient. Nous indiquerons les résultats dans le chapitre suivant.

Certains produits renferment des mélanges de polyols, de polyols et d'eau, de polyols auxquels se trouvent associés des polyols à poids moléculaire plus élevé ou des sucres proprement dits. On a souvent à doser le glycérol dans les glycérines de fermentation contenant du dextrose. Nous avons pensé que la décaline permettrait de séparer les polyols des alcools à poids moléculaire élevé et des sucres.

Nous avons trouvé que le $(d + l)$ érythritol P. F. 72° est entraîné quantitativement par la décaline. Le produit entraîné est essoré; son point de fusion reste inchangé.

Le $(d + l)$ arabitol P. F. 102° forme une matière résineuse qui ne paraît être que partiellement entraînée. Comme nous ne disposions que d'une faible quantité de matière, nous ne pouvons donner une conclusion rigoureuse (1).

Le *d*.mannitol F : 165°5 n'est pas entraîné par la décaline.

Le *d*.sorbitol F : 162° n'est pas entraîné par la décaline.

L'inositol F : 226° n'est pas entraîné par la décaline.

Le quinitol F : 102° est entraîné quantitativement par la décaline.

Tous ces corps ne subissent aucun changement dans leurs molécules, au cours de leur chauffage, en présence de la décaline. Leurs points de fusion restent inchangés. On peut donc les séparer aisément des diols ou des triols avec lesquels on aurait pu les associer.

Enfin, les sucres tels que le glucose, l'arabinose charbonnent, mais ne sont pas entraînés par la décaline. On peut connaître rapidement la teneur en glycérine d'un mélange contenant des sucres. Notre méthode présente l'avantage d'être plus pratique que les méthodes chimiques plus souvent employées (12).

Ainsi notre méthode permet de réaliser la séparation des divers polyols étudiés, des hexols et des hexoses, de séparer des alcools en C_3 de ceux en C_6. L'appareil que nous avons déjà décrit devra être modifié si l'on applique notre procédé à cette séparation, car l'alcool entraîné cristallise dans le réfrigérant et dans le tube latéral, la récupération du produit est donc difficile et, son dosage impossible.

Afin de compléter notre étude sur l'entraînement des polyols par des entraîneurs variés, nous avons étudié quelques entraîneurs apparte-

(1) Nous remercions Mme Khouvine de nous avoir procuré de l'arabitol.

nant à la série terpénique. Les résultats obtenus avec l'essence de térébenthine et le pinane seront publiés ultérieurement, mais ils sont semblables à ceux obtenus avec la décaline. La précision des résultats

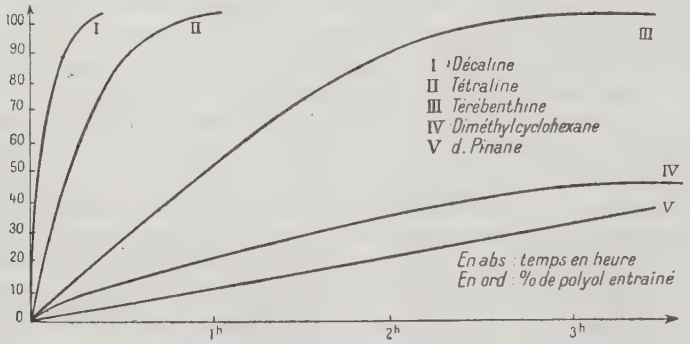

Fig. 4. — Dosage du glycérol en fonction du temps avec des entraîneurs variés.

est moindre. La courbe ci-contre prouve que la décaline possède d'incontestables avantages, sur l'essence de térébenthine, l'entraînement du glycérol est par exemple 12 fois plus rapide (1).

(1) Les résultats complets de cette étude vont paraître incessamment dans les *Annales de Pharmacie*.

CHAPITRE V

QUELQUES APPLICATIONS DE NOTRE MÉTHODE CONCLUSION

Les applications de notre méthode sont nombreuses et variées. Nous en signalerons quelques-unes :

1° *Séparation des polyols entre eux.* — Le cyclohexane sépare les polyols déjà cités en deux groupes : *a*) les polyols entraînés : éthylèneglycol, propylèneglycol, triméthylèneglycol ; *b*) les polyols non entraînés : diéthylèneglycol et glycérol.

Un mélange comprenant des polyols de chaque groupe peut être dosé rapidement ; on opère de la façon suivante :

1 pesées des polyols,

2° entraînement au cyclohexane,

3° densité du mélange entraîné.

Ainsi, on connaît le poids du mélange entraîné et de là le pourcentage de chaque groupe. Une application intéressante a été faite au « polyglycol de Kuhlmann » (1) dont on a pu séparer l'éthylèneglycol et le propylèneglycol du diéthylèneglycol. Toutefois, pour les mélanges glycol-diéthylèneglycol, il est préférable d'utiliser le toluène, le cyclohexane ne s'emploie qu'avec une colonne de 23 cm.

2° *Séparation et dosage du triméthylèneglycol, en présence de glycérol.* — Toutes les glycérines contiennent un peu de triméthylèneglycol provenant principalement de la fermentation de la glycérine sous l'influence de : *B. Freundii.* Or, le mélange triméthylèneglycol-glycérol est inapte tel quel à la fabrication de la dynamite. Notre méthode permet, grâce au méthylcyclohexane, de séparer le triméthylèneglycol du glycérol. Le triméthylèneglycol est entraîné complètement mais il entraîne avec lui un peu de glycérol, le glycérol restant dans le ballon peut alors être utilisé. Si l'on veut doser le triméthylèneglycol, on prend l'indice de réfraction et la densité, puis on se réfère à une table établie de façon analogue à celle de Gerlach pour les mélanges eau-glycérol (16). La précision du dosage est de l'ordre de 1 à 2 o/o.

---

(1) Le « polyglycol Kuhlmann » est un mélange d'éthylèneglycol, de propylèneglycol et de diéthylèneglycol.

3° *Entraînement de tous les polyols par la décaline ; application au dosage concomitant de l'eau et d'un polyol.* — Nous avons dosé l'ensemble des polyols d'un mélange synthétique. Les résultats ont été excellents.

	Prise d'essai en g.	Prise d'essai en cm³	Volume théorique	Volume lu	$\frac{AE}{E}$
Glycol	0,6771	0,6078			
Triméthylèneglycol	0,7112	0,6728			
Diéthylène G.	0,7026	0,6383	2,48	2,5	+ 0,8
Glycérol	0,7067	0,5608			
Propylène G.	0,7026	0,7064			
Triméthylène G.	0,6783	0,6417	2,45	2,45	+ 0,0
Diéthylène G.	0,6777	0,5986			
Glycérol	0,6546	0,5195			
Glycol	0,5867	0,5266			
Triméthylène G.	0,5764	0,5463			
Propylène G.	0,5899	0,5088	2,58	2,6	+ 0,7
Diéthylène G.	0,5515	0,4871			
Glycérol	0,5619	0,4459			

Comme on le sait de nombreux produits renferment des mélanges d'eau et de glycérol ou de tout autre succédané de glycérol associé à un corps tel que l'acide stéarique.

L'eau et le glycérol sont entraînés intégralement. Nous avons effectué nos essais sur des mélanges tels que : eaux glycérineuses, produits pharmaceutiques, cosmétiques.

L'entraînement est quantitatif en une heure ou deux ; on lit le volume, on prend l'indice de réfraction et la densité du mélange entraîné. La table de Gerlach (16) établie pour un mélange glycérol-eau donne le pourcentage des constituants du mélange, en fonction de ces constantes physiques. On obtient ainsi les quantités respectives d'eau et de glycérol contenues dans la prise d'essai. Nous avons établi une table analogue à celle de Gerlach pour des teneurs en diéthylèneglycol comprises entre 35 et 45 o/o (24). Nous avons fait des essais sur des crèmes renfermant des proportions de diéthylèneglycol comprises entre ces valeurs ; nos résultats sont excellents. Nous noterons que nous avons toujours obtenu de meilleurs résultats avec la décaline qu'avec la térébenthine, cette dernière donne des pertes importantes de polyols, 5 à 10 o/o au moins.

Une première série d'expériences a été faite sur des crèmes renfermant des mélanges eau-glycérol ;

Une deuxième série, sur des crèmes au diéthylèneglycol. L'entraîneur choisi est la décaline.

	Poids de crème en g.	Glycérol théorique	Volume lu	n_D^{17}	H_2O trouvé	Glycérol trouvé
Crème au glycérol .	4,3936	4,1	3,15	1,3395	65,3	4,1
Crème pharmaceutique au glycérol .	4,7329	4,45	3,01	1,3410	60,13	4,5
	5,5877	21,6	4,2	1,3685	58,74	21,47
	4,8562	4,7	4,69	1,3409	62,33	4,69
		Diéthyl. théorique				Diéthyl. trouvé
Crème au diéthylène-glycol	4,6292	37	3,3	1,3915	39,65	36,6
	4,8395	37	3,5	1,3910	37,8	37

Notre méthode peut s'appliquer au dosage de mélanges renfermant d'autres polyols, car nous avons vu que l'éthylèneglycol, le propylèneglycol et le triméthylèneglycol sont entraînés rapidement. 15 minutes suffisent pour doser l'éthylèneglycol.

4° *Séparation et dosage de l'eau en présence de divers polyols.* — Cette question n'était pas encore résolue à notre connaissance. On sait qu'il y a pertes de polyols par évaporation au bain-marie d'un mélange eau-polyol. On préconise souvent (34) l'emploi de solvants tels que toluène ou benzène, voir même cyclohexane comme nous l'avons indiqué, pour déterminer l'humidité de produits renfermant de la glycérine. Or, il se peut que la glycérine se trouve en présence d'autres polyols. La distillation en présence des carbures cités entraînerait ces polyols. Il est donc préférable d'utiliser le chloroforme qui sépare l'eau quantitativement et sélectivement de tous les polyols déjà cités. Le peu de polyol entraîné est évalué à 5 o/o (calculé d'après l'indice de réfraction).

5° *Séparation et dosage des polyols associés à des sucres.* — La décaline sépare quantitativement l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol, le diéthylèneglycol, le glycérol, l'érythrite et la quinite du mannitol, du sorbitol et de l'inositol, ainsi que les sucres : pentoses et hexoses. Une application pratique importante est la séparation, dans les glycérines de fermentation, du glycérol, du saccharose. Celle-ci ne se réalise, à l'heure actuelle, qu'au moyen de la vapeur d'eau surchauffée à 280°. Il est donc utile de connaître le

moment où l'extraction est totale. Le procédé de dosage que nous préconisons est, dans ce cas, tout indiqué.

Nous pensons que notre méthode rapide, simple et précise, sera appelée à remplacer certaines méthodes de dosage de polyols dans les eaux glycérineuses, les antigels, les lubrifiants et les crèmes.

En résumé, nous avons étudié le comportement de divers carbures aliphatiques, terpéniques, aromatiques et cyclaniques ainsi que du chloroforme et du trichloréthylène au cours de l'entraînement de divers polyols.

Conclusion

Nous remarquerons un fait du plus haut intérêt : les carbures aromatiques sont moins bons entraîneurs que les cyclanes correspondants. Nous avons établi un tableau où nous montrons le parallélisme qui existe entre l'action de ces deux types de carbures :

Glycol	C_6H_6 Eb. : 80°	C_6H_{12} Eb. : 805°	$C_6H_5CH_3$ Eb. : 110°	$C_6H_{11}CH_3$ Eb. : 101°	Xylène Eb. : 137°	Diméthyl-cyclo-hexane Eb. : 128°
Eau	+	+	+	+	+	+
Glycol . . .	o	+	+	+	+	+
Propylèneglycol	—	+	o	+	+	+
Triméthylène G.	—	+	⊙	+	o	+
Diéthylène G. .	—	—	—	o	⊙	+
Glycérol . . .	—	—	—	—	⊙	+
Érithrite . . .	—	—	—	—	—	—
Sucre	—	—	—	—	—	—

\+ Entraînement quantitatif.
o Entraînement partiel.
⊙ Entraînement dû à la présence d'un autre polyol (entraînement mutuel).
— Non entraîné.

L'hydrogénation du noyau benzénique fait apparaître une propriété nouvelle : celle d'entraîner particulièrement bien les polyols. Ici, la température d'ébullition ne joue qu'un faible rôle ; en effet, le cyclohexane (Eb. 80°) est aussi bon entraîneur que le xylène (Eb. 140°). La propriété d'être plus ou moins bon entraîneur n'est pas due au fait que le carbure a un point d'ébullition plus ou moins élevé, mais beaucoup plus à sa structure chimique (21).

Nous nous réservons de revenir sur ce sujet et d'étudier le comportement de différents noyaux hydrogénés ou non, à l'égard des polyols.

CHAPITRE VI

DOSAGE DE LA NICOTINE DANS LE SULFATE DE NICOTINE

Des méthodes nombreuses et variées ont été proposées pour doser la nicotine dans le tabac, nous ne les exposerons pas ici, faute de place, et nous reportons le lecteur à l'excellent ouvrage américain *A bibliography of nicotine* (1).

Principe de la méthode

Le glycol éthylénique est un excellent solvant de la nicotine, elle est entraînée quantitativement lorsqu'on la distille en présence de glycol ; en distillant sous vide une quantité connue de nicotine pure avec du glycol, on retrouve intégralement cette nicotine. L'élimination de substances plus volatiles (ammoniac en particulier) peut donc se faire aisément par ce procédé et par suite, la nicotine peut être dosée sélectivement. L. Palfray, S. Sabetay et F. Pairault (25) ont pensé qu'une co-distillation glycolique (2) sous vide pourrait servir de base à une nouvelle méthode de dosage de la nicotine dans le tabac. Ils nous ont confié cette étude et après de nombreux essais préliminaires, nous avons été conduits à étudier l'influence des divers facteurs de la réaction, de façon à fixer, par une étude systématique, les conditions du dosage (26).

Les expériences faites sur des échantillons de tabac concurremment avec la méthode de Schlœsing (31) et de G. Bertrand et Javillier (3) utilisées par la Régie des Tabacs et la nôtre, ont permis de réaliser ce but. Notre procédé a été appliqué au sulfate de nicotine qui ne renferme pas d'ammoniac. Afin de voir si notre procédé était suffisamment efficace pour éliminer l'ammoniac, nous avons étudié des mélanges de sulfate de nicotine et de quantités variables de

---

(1) *A bibliography of nicotine.* United States Dept of Agri. Bureau of Entomology and Plant quarantine, Section I, Part I (sept. 1936).

(2) Ce procédé a déjà été utilisé par S. Sabetay pour le dosage des huiles essentielles dans les drogues et épices (*Ann. Chim. Analyt.* 21 (1939), 173 ; 22, (1940), 217).

chlorure d'ammonium. Nous avons poursuivi notre étude par une mise au point du dosage sur une variété de tabac. Puis notre méthode a été appliquée à plusieurs variétés de tabac.

Technique

Appareillage. — Un ballon Claisen (*a*) (capacité 250 cm³) à pointes Vigreux est muni d'un thermomètre (*b*), d'un capillaire (*c*), à pointe effilée, auquel on adapte un caoutchouc et une pince de Mohr, d'une ampoule (*d*) (capacité 50 cm³), d'un ballon récepteur (*e*) (capacité 400 cm³). Le tube abducteur du ballon à distiller doit venir jusqu'au centre du ballon récepteur, ceci afin d'éviter les pertes de nicotine. Le ballon à distiller est placé dans un bain d'huile.

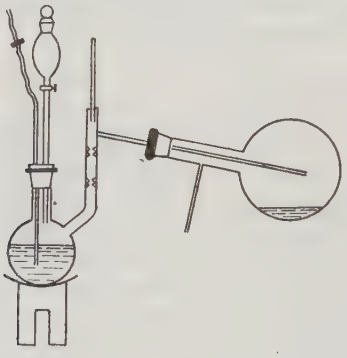

Fig. 5.

Mode opératoire. — Dans le ballon où se trouvent le sulfate de nicotine ou les scaferlatis de tabac exactement pesés, ainsi que des pastilles de potasse (1), on verse, avec une éprouvette graduée, 100 cm³ de glycol éthylénique, on fait un vide de 12 à 15 mm., après chauffage de quelques minutes (on porte le bain d'huile à 140°), l'ammoniac est éliminé, puis on distille, la température des vapeurs se fixe entre 104° et 107° suivant le vide. A ce moment, la température du bain doit être portée à 180°-200° afin d'obtenir une distillation régulière et suffisamment rapide.

Par l'ampoule (*d*) on rajoute, lentement, deux fois 60 cm³ de glycol au cours de la distillation. On arrête l'expérience lorsqu'on a recueilli 200 cm³ de distillat. Il faut veiller à ce que la réfrigération soit bonne et à ne jamais distiller à sec. La distillation terminée,

(1) La quantité de KOH ajoutée est variable suivant que l'on dose la nicotine dans le sulfate de nicotine ou dans le tabac, nous préciserons ce fait plus loin.

on enlève le ballon à distiller du bain d'huile. Après quelques instants on procède au dosage, on enlève le ballon récepteur, on verse son contenu dans un bécher, puis on le lave avec quelques centimètres cubes d'eau. On complète le volume à 300 cm³ avec de l'eau. On titre la nicotine par une solution d'acide sulfurique N/20 en présence d'un indicateur.

*
* *

Pour doser la nicotine dans le sulfate de nicotine, nous avons opéré de la façon suivante :

Nous avons pris une quantité de sulfate de nicotine, exactement pesée, comprise entre 30 et 40 cg. et une quantité égale de pastilles de potasse. Afin de déterminer la quantité de glycol qu'il faut ajouter pour obtenir la quantité théorique de nicotine contenue dans le sulfate de nicotine de titre connu, nous avons ajouté du glycol par petites quantités jusqu'à ce que le distillat ne donne plus de précipité par l'acide silicotungstique en milieu chlorhydrique. Nous avons recueilli 3 fois 65 cm³ dans des récepteurs différents. Le 4ᵉ distillat ne renferme plus de nicotine. Ainsi, nous avons constaté que 200 cm³ de glycol suffisent pour obtenir l'entraînement quantitatif de la nicotine.

La quantité de nicotine entraînée diminue avec le temps, alors que le 1ᵉʳ distillat contient 92,5 o/o de nicotine, le 2ᵉ ne contient plus que 5,5 o/o et le 3ᵉ, 2 o/o.

Nous avons dosé la nicotine contenue dans chaque distillat de la façon décrite précédemment. L'indicateur que nous avons utilisé est le pourpre de bromocrésol. Nous avons ajouté l'acide sulfurique N/20 jusqu'à virage jaune-vert.

Nous avons fait une série d'expériences sur un échantillon de sulfate de nicotine (taux nicotine méthode Schlœsing 40,68 o/o).

Titre SO_4H_2 : 1 cm³ SO_4H_2 = 8 mg. 13 Nic.

Prise d'essai	Nombre de cm³ d'acide nécessaires pour neutraliser Nic.		G. de Nic. dans 100 g. de SO_4Nic.		o/o d'erreurs
	Quantité théorique	Quantité trouvée	Par notre méthode	Par la méthode Schlœsing	
0,3390	16,95	16,90	40,49	40,68	— 0,46
0,3240	16,2	16,1	40,39	40,68	— 0,89
0,3705	18,5	18,4	40,37	»	— 0,76
0,4020	20,1	20	40,44	»	— 0,58
0,3235	16,2	16,22	40,71	»	+ 0,07

De ces résultats on peut donner deux conclusions :

1° La méthode est fidèle puisque les écarts entre les divers dosages d'un même échantillon sont au maximum de 1 o/o.

2° La concordance avec les chiffres trouvés par la méthode de Schlœsing est très satisfaisante puisque la différence des résultats trouvés par les deux méthodes est de l'ordre de 0,5 à 1 o/o.

Ces premiers résultats étant très encourageants, nous avons été tout naturellement conduits à doser la nicotine dans le tabac.

Remarque. — L'emploi de quantités deux ou trois fois plus importantes de potasse n'altère pas la nicotine au cours de la distillation. Les résultats concordent quelles que soient les quantités de potasse ajoutées.

Influence des quantités d'ammoniac ajoutées

Comme le sulfate de nicotine ne contient pas d'ammoniac, ou seulement qu'à l'état de traces, nous avons étudié des mélanges de quantités connues de sulfate de nicotine et de chlorure d'ammonium.

Si nous voulons doser la nicotine sélectivement dans le tabac il faut que tout l'ammoniac soit éliminé. Les résultats étant calculés en nicotine (P. M. = 162), la moindre trace d'ammoniac (P. M. = 17) produit une erreur dix fois plus grande. Ainsi, par ex. : 0,05 o/o d'ammoniac se répercute dans le résultat final, sous forme de 0,5 o/o de nicotine.

Nous avons ajouté des quantités croissantes de chlorure d'ammonium et augmenté le temps de préchauffage lorsque l'élimination de l'ammoniac n'était pas complète pour une quantité donnée de chlorure d'ammonium. Ce qui résume le tableau suivant :

Nous avons fixé la quantité de potasse à 1 g.

Echantillon de sulfate de nicotine (taux de Nic. méthode Schlœsing, 40,68 o/o).

Prise d'essai du SO_4Ni	Quantité théorique de Nic. contenue dans prise d'essai	Quantité de $ClNH_4$ ajoutée	Quantité de NH_3 correspondant à $ClNH_4$	Temps de préchauffage	G. de Nic. dans 100 g. de SO_4 Nic.
0,3348	0,1451	0,0799	0,0253	1/2 h.	40,39
0,3762	0,1529	0,1090	0,0346	1 h.	40,71
0,4013	0,1633	0,1498	0,0476	1 h.	40,67
0,4048	0,1646	0,2099	0,0660	1 h	40,57
0,3075	0,1250	0,3153	0,1001	1 h	42,1
0,3802	0,1546	0,3920	0,1245	1 h.	41,47
0,4060	0,1651	0,4020	0,1277	1 h. 30	40,47

Ainsi des quantités importantes d'ammoniac exigent un très long temps de préchauffage car les dernières traces sont difficiles à éliminer ; cependant, on remarquera que les quantités d'ammoniac ajoutées sont infiniment plus importantes que celles qui existent dans le tabac (2 à 3 o/o exprimés en NH_3) ; donc, après un temps de préchauffage suffisamment long on doit éliminer sans aucune difficulté l'ammoniac contenu dans le tabac. Ainsi, notre méthode donne d'excellents résultats pour le dosage de la nicotine dans le sulfate de nicotine ; on pourra utiliser cette méthode pour doser le sulfate de nicotine commercial, les bouillies insecticides à base de nicotine et toutes préparations renfermant de la nicotine.

CHAPITRE VII

DOSAGE DE LA NICOTINE DANS LE TABAC

Technique. — On introduit les scaferlatis de tabac ou de la poudre de tabac bien homogénéisée dans le ballon à distiller. On procède comme pour le dosage de la nicotine dans le sulfate de nicotine.

L'expérience nous a montré que l'on doit proscrire l'emploi de billes de verre et d'un capillaire. On les remplace par un tube de verre à pointe effilée plongeant dans le ballon, la partie supérieure du tube est munie d'un caoutchouc, la rentrée de l'air est réglée par une pince de Mohr. Ce dispositif évite les secousses dans le ballon et la projection de tabac dans la colonne Vigreux, il permet une distillation très régulière.

Le dosage volumétrique de la nicotine s'effectue de la manière suivante :

— une partie du distillat hydroglycolique est additionnée de 2 cm^3 de pourpre de bromocrésol, on neutralise l'alcaloïde en versant, avec une burette, de l'acide sulfurique N/10 jusqu'à virage jaune-vert. Une autre partie est additionnée d'une solution saturée d'acide picrique ; on étudie le parallélisme qui existe entre le dosage volumétrique et gravimétrique (27).

Dosage de la nicotine par l'acide picrique. — On prépare une solution saturée d'acide picrique, on dissout au bain-marie 20 g. d'acide dans un litre d'eau. On laisse refroidir : l'acide picrique en excès précipite, on filtre, la solution ainsi préparée renferme 13 g. par litre d'acide picrique. On prépare également une solution à 2 o/o d'acide picrique, en dissolvant au bain-marie 2 g. d'acide dans un litre d'eau.

Pour doser la nicotine, par l'acide picrique, on procède de la façon suivante :

— à une solution diluée de nicotine (soit à l'état libre, soit à l'état de sulfate), on ajoute trois fois son volume de la solution saturée d'acide picrique. On laisse reposer une nuit à la glacière. L'ensemble se prend en masse. Après l'avoir laissé se dégeler, on essore sur un filtre en verre fritté G.3 préalablement lavé avec la solution à 2 o/o d'acide picrique, puis séché à l'étuve et taré. On lave le précipité

plusieurs fois avec la solution d'acide picrique à 2 o/o afin de dissoudre les faibles quantités d'acide picrique qui auraient pu cristalliser avec le précipité. Le dipicrate de nicotine est insoluble dans une solution d'acide picrique à 2 o/o, alors qu'il est soluble dans l'eau seule. C'est pourquoi on choisit de préférence cette solution pour laver le précipité. On porte le filtre à l'étuve à 80° jusqu'à poids constant. On vérifie que le corps dosé par la méthode volumétrique est bien la nicotine, en prenant le point de fusion (P. F, 214°-216° avec décomposition).

Application de cette méthode au dosage de la nicotine dans une solution hydroglycolique. — La nicotine dosée par l'acide sulfurique N/20 se trouve en solution hydroglycolique. Le dosage dans ce cas est-il toujours exact? Pour le vérifier, nous avons pris une quantité exactement pesée d'une solution de nicotine correspondant à celle qui se présente le plus souvent dans la pratique, soit : 1 cm^3 d'une solution de Nic. à 5,406 o/o. Nous avons ajouté 200 cm^3 de glycol puis 100 cm^3 d'eau. Nous avons dosé la nicotine par l'acide sulfurique N/20, puis ajouté trois fois son volume de la solution saturée d'acide picrique. Nous avons terminé le dosage de la façon décrite précédemment ; les résultats donnés par la méthode volumétrique et gravimétrique concordèrent parfaitement.

Pour vérifier notre méthode, nous avons prévu la méthode à l'acide picrique, car elle offre l'avantage d'être sélective et de donner un précipité que l'on peut identifier par son point de fusion.

Admettons que les traces d'ammoniac ne soient pas éliminées et qu'une certaine quantité de nicotine ne soit pas entraînée, il se pourrait alors que les deux facteurs se complètent, les résultats donnés par la méthode volumétrique seraient en accord avec les chiffres théoriques. Mais le poids de picrate et son point de fusion suffiront à faire lever les doutes. L'ammoniac a un poids moléculaire environ 10 fois inférieur à celui de la nicotine ; toute quantité d'ammoniac comptée pour de la nicotine n'amène pas une erreur égale au pourcentage de l'ammoniac, mais une erreur qui est 10 fois supérieure. On voit donc les erreurs que la méthode volumétrique peut introduire si l'élimination de l'ammoniac n'est pas complète.

Essais préliminaires. — Nos premiers essais portèrent sur des échantillons de scaferlatis de tabac non fermentés, finement pulvérisés et soigneusement homogénéisés.

Le dosage de ces échantillons a été effectué simultanément dans les laboratoires de la Manufacture des Tabacs de Paris, par la méthode de Schlœsing. Avant de doser la nicotine, on détermine le taux d'humidité du tabac ; on pèse 5 g. de tabac dans une capsule tarée, on porte à l'étuve à 100°, on détermine la perte de poids.

Nous avons pris 5 g. de tabac auxquels nous avons ajouté 10 o/o de

potasse et 100 cm³ de glycol. Afin d'éliminer l'ammoniac, nous avons effectué le dosage avec des temps de préchauffage variables. Au cours de la distillation, nous avons ajouté du glycol afin d'obtenir un distillat de 200 cm³.

Les résultats obtenus se rapprochèrent de ceux obtenus par la méthode Schlœsing lorsque le temps de préchauffage fut de 10 minutes.

Voici les résultats :

Echantillon de tabac pulvérisé, homogénéisé (taux de Nic. méthode Schlœsing : 4,17, humidité : 13,5).

Titre SO_4H_2 : 1 cm³ SO_4H_2 = 7 mg. 403 Nic.

Prise d'essai en g.	Temps de préchauffage	Nombre de cm³ d'acide		G. d Nic. o/o correspondant à l'acide		G. de Nic. dans 100 g. de tabac
		calculé	trouvé	calculé	trouvé	
5,0490	0	24,2	36,5	0,1790	0,2702	6,18
4,9973	5 min.	23,9	28,2	0,1772	0,2087	4,82
5,0217	10 min.	24,05	24,1	0,1780	0,1784	4,10
4,9322	15 min.	23,65	23,7	0,1749	0,1754	4,11
4,9795	30 min.	24,7	23,85	0,1765	0,1828	4,25
5,0391	45 min.	24,15	24,2	0,1787	0,1791	4,11
5,0289	60 min.	23,6	28	0,1746	0,2072	4,75

Ainsi, 10 minutes suffisent pour éliminer les substances plus volatiles que la Nic.

Afin d'avoir des résultats plus complets, nous avons effectué parallèlement le dosage acidimétrique et le dosage pondéral sur diverses variétés de tabac.

Prise d'essai	Taux Nic. méthode Schlœsing	Taux humidité	Nombre de cm³ d'acide		G. de Nic. correspondant à l'acide		G. de Nic. correspondant au dipicrate	
			calculé	trouvé	calculé I	trouvé II	calculé d'après II	trouvé
5,0314	4,1	13,5	24,1	24	0,1784	0,1776	0,1776	0,1192
5,0696	4,1	13,5	24,25	24,3	0,1795	0,1798	0,1798	0,1292
5,0037	2,03	4,8	13,05	13	0,0968	0,0962	0,0962	0,0893
4,9769	0,84	7,4	5,25	5,4	0,0388	0,0399	0,0399	0,0400
4,9692	0,84	7,4	5,2	5,5	0,0386	0,0407	0,0407	0,0279
5,0924	3,35	7,5	21,3	21,25	0,1576	0,1569	0,1569	0,0997

Comme on le voit, les chiffres donnés par la méthode volumétrique ne concordent pas avec ceux donnés par la méthode gravimétrique. Il y a presque dans tous ces cas une différence très nette entre les deux résultats. Seul, le tabac de titre faible nous a donné de bons résultats. Nous avons pensé que, d'une part, la quantité de tabac que nous prenions était peut-être trop forte, ou que la quantité de potasse que nous ajoutions provoquait des dégradations de protéides qui libéraient de l'ammoniac ou des amines volatiles au cours de la distillation.

Nous avons fait un essai avec une faible quantité de tabac, à laquelle nous avons ajouté une quantité connue de Nic., les résultats ne concordèrent pas davantage : à 5 g. de poudre de tabac homogénéisé, titre : 4,1 méthode Schlœsing, nous avons ajouté 1 cm^3 d'une solution de nicotine correspondant à 0,0540 de Nic. Nous avons fixé le temps de préchauffage à 10 minutes. La quantité d'acide sulfurique correspond à la quantité que l'on doit trouver pour le tabac, et à celle de la Nic. ajoutée, mais la quantité de nicotine que renferme le dipicrate correspond à celle que l'on trouve sans addition de la nicotine pure, c'est-à-dire à la quantité partielle que l'on trouve par cette méthode, dans le tabac.

Ces premiers résultats étant cependant encourageants, nous avons été conduits à étudier systématiquement l'influence de divers facteurs :

Nous avons successivement recherché l'influence :

1° de la quantité de potasse mise en œuvre,
2° du temps de préchauffage,
3° de la quantité de glycol,
4° de la quantité de tabac utilisée,
5° du choix de l'indicateur.

1° *Influence de la quantité de potasse mise en œuvre.* — Les premiers essais nous avaient montré que les meilleurs résultats avaient

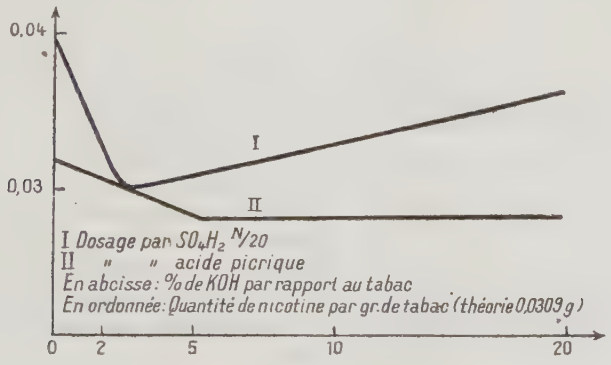

Fig. 6. — Influence des quantités croissantes de potasse.

été obtenus avec des tabacs de taux de Nic. faible. Nous avons réduit notre prise d'essai à 1 g. à laquelle nous avons ajouté des quantités croissantes de potasse. Nous avons fixé le temps de préchauffage à 10 minutes. Nous avons utilisé des échantillons de tabac pulvérisé, homogénéisé (taux de Nic. méthode Schlœsing : 3,35; taux humidité : 7,5).

Titre SO_4H_2 : 1 cm³ SO_4H_2 = 7,403 mg. Nic.

Prise d'essai	Quantité de KOH o/o en poids de prise d'essai	Nombre de cm³ d'acide		G. de Nic. correspondant à l'acide		G. de Nic. correspondant au dipicrate	
		calculé	trouvé	calculé I	trouvé II	calculé d'après II	trouvé
0,9962	0	4,15	5,05	0,0308	0,0373	0,0373	0,0311
1,0004	2	4,15	4,15	0,0309	0,0307	0,0307	0,0310
0,9975	5	4,17	4,2	0,0309	0,0310	0,0310	0,0280
1,0029	10	4,19	4,3	0,0310	0,0318	0,0318	0,0284
1,0037	20	4,2	5,	0,0311	0,0370	0,0370	0,0275
1,0014	50	4,2	4,8	0,0310	0,0355	0,0355	0,0269
1,0024	100	4,2	5,2	0,0310	0,0355	0,0355	0,0275
0,9997	200	4,17	5,5	0,0309	0,0384	0,0384	0,0271

Ainsi, on remarquera que 2 o/o de potasse nous donnent d'excellents résultats. Les résultats concordent à 1 o/o près.

Mais il est assez surprenant de constater que le dosage effectué, sans potasse, nous a donné une quantité de Nic. relativement assez élevée. La nicotine existe, on le sait, à l'état libre, mais on peut penser qu'elle existe aussi à l'état de sels instables dans les conditions où nous opérons. La Nic. est alors libérée quantitativement au cours de la distillation. D'autre part, le dosage volumétrique étant trop fort, il est probable qu'il y a libération de bases qui sont retenues par une faible quantité de potasse (bases pyrolliques, par ex.). C'est pourquoi, les résultats obtenus avec 2 o/o de potasse du poids de tabac nous donnent satisfaction. On remarquera également que de trop fortes quantités de potasse produisent des dégradations de protéides qui se traduisent par un dosage volumétrique trop élevé.

Ainsi on obtient la quantité théorique de Nic. pour un tabac de titre connu, sans potasse ou avec potasse. Dans ces deux cas, nous avons voulu voir si un dosage effectué sans potasse, avec un préchauffage plus long, donnerait des résultats satisfaisants et si les résultats du dosage effectué avec 2 o/o de potasse seraient constants, quel que soit le temps de préchauffage.

2° *Influence du temps de préchauffage.* — Nous avons fait deux séries d'essais :

— La première a porté sur un échantillon de tabac de même titre que précédemment. Nous n'avons pas ajouté de potasse.

— La deuxième sur le même échantillon, mais avec 2 o/o de potasse.

Nous avons fait varier le temps de préchauffage dans les deux cas.

Première série. — 1 g. tabac pulvérisé et homogénéisé :

KOH : 0 o/o.

Taux Nic. méthode Schlœsing : 3,35.

Taux humidité : 7,5.

Titre SO_4H_2 : 1 cm³ SO_4H_2 = 7 mg. 403 Nic.

Prise d'essai	Temps de préchauffage	Nombre de cm³ d'acide		G. de Nic. correspondant à l'acide		G. de Nic. correspondant au dipicrate	
		calculé	trouvé	calculé I	trouvé II	calculé d'après II	trouvé
1,0039	0	4,2	5	0,0311	0,0370	0,0370	0,0302
0,9962	10 min.	4,15	5,05	0,0308	0,0373	0,0373	0,0300
0,9990	20 min.	4,15	3,70	0,0309	0,0273	0,0273	0,0256
1,0060	30 min.	4,2	4,3	0,0311	0,0318	0,0318	0,0186

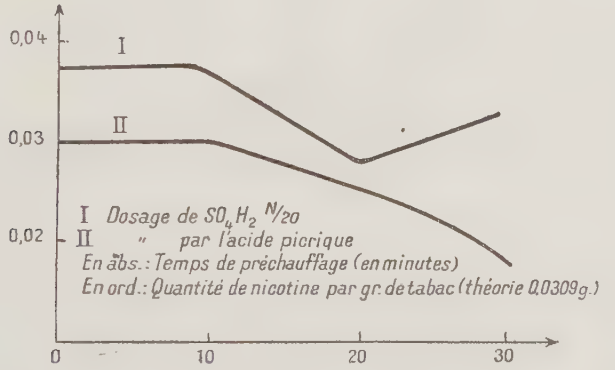

Fig. 7. — Influence des temps de préchauffage (0 o/o de KOH).

Comme on le voit, aucun des dosages que nous avons effectués ne nous a donné des résultats volumétriques et gravimétriques concordants.

A une augmentation des résultats du dosage volumétrique correspond une diminution des résultats du dosage gravimétrique.

Deuxième série. — 1 g. tabac pulvérisé et homogénéisé :

KOH 2 o/o du poids de tabac.
Taux Nic. méthode Schlœsing : 3,35.
Taux humidité : 7,5.
Titre SO_4H_2 : 1 cm³ SO_4H_2 = 7 mg. 403 Nic.

Prise d'essai	Temps de préchauffage	Nombre de cm³ d'acide		G. de Nic. correspondant à l'acide		G. de Nic. correspondant au dipicrate	
		calculé	trouvé	calculé I	trouvé II	calculé d'après I	trouvé
0,9965	0	4,15	4,8	0,0308	0,0355	0,0308	0,0305
1,0004	10 min.	4,15	4,15	0,0307	0,0307	0,0307	0,0312
0,9953	20 min.	4,15	4,15	0,0308	0,0308	0,0310	0,0310
1,0046	30 min.	4,2	4,15	0,0310	0,0308	0,0310	0,0312

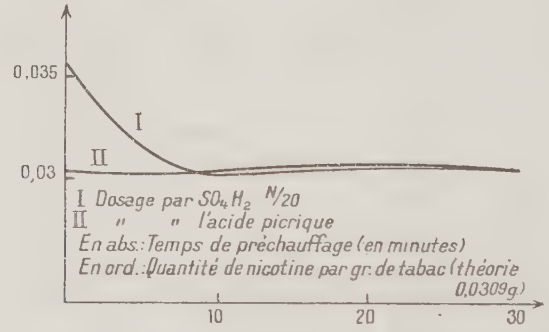

Fig. 8. — Influence des temps de préchauffage (2 o/o de KOH).

L'examen de ce tableau nous permet de conclure :

1° Quel que soit le temps de préchauffage, 10-20-30 minutes, les résultats sont constants. La quantité de potasse utilisée ne produit donc aucune dégradation, même au bout d'un temps de préchauffage assez prolongé.

2° Il faut un temps de préchauffage de 10 minutes pour éliminer les substances plus volatiles que la nicotine.

3° La quantité de potasse permet, au bout de ce temps, d'accélérer la libération de l'ammoniac, puisqu'il faut 20 minutes de préchauffage

lorsqu'on opère sans potasse pour diminuer les résultats volumétriques.

4° Il y a parfaite concordance des résultats avec ceux obtenus par la méthode Schlœsing et gravimétrique, puisque la différence des résultats trouvés est de l'ordre de 0,5 à 0,8 o/o.

Afin de voir si notre méthode extrait la nicotine totale et peut-être plus de nicotine que la quantité estimée par les méthodes de références nous avons déterminé la quantité de glycol qu'il faut ajouter pour obtenir ces résultats.

3° *Influence de la quantité de glycol.* — Nous avons successivement recueilli trois fois 65 cm³ de distillat dans des récepteurs différents que nous avons dosé par notre méthode volumétrique puis gravimétrique à l'acide picrique. Nous avons utilisé 1 g. 0045 d'échantillon de tabac pulvérisé et homogénéisé :

Taux Nic. méthode Schlœsing : 3,35. Taux humidité : 7,5.
Quantité de potasse : 2 o/o, préchauffage : 10 minutes.
Titre SO_4H_2 : 1 cm³ SO_4H_2 = 7 mg. 403 Nic.

Nous avons obtenu les résultats suivants :

	Nombre de cm³ d'acide	Quantité de Nic. correspondante	Quantité de Nic. trouvée correspondant au dipicrate	Quantité de Nic. totale	
				calculée	trouvée
1er distillat . . .	2,35	0,0174	0,0177		
2e » . . .	1,1	0,0084	0,0080	0,0310	0,0312
3e » . . .	0,7	0,0052	0,0050		

On voit que 200 cm³ de distillat suffisent pour extraire toute la nicotine du tabac, notre méthode nous donne la quantité théorique de nicotine.

4° *Influence de la quantité de tabac utilisée.* — Comme on le sait, les tabacs ont des teneurs en nicotine très variables. D'autre part, cette matière est très hétérogène ; on a donc intérêt à effectuer les dosages sur un poids de matière aussi élevé que possible. On est cependant limité, dans ce sens, car la quantité de potasse ayant une influence particulière, comme nous l'avons vu, on est amené à penser que cette quantité (2 o/o) ne peut suffire si on augmente trop la prise d'essai.

Dans une série d'expériences, nous avons utilisé 1 g., 3 g. puis 5 g. de tabac, sans modifier les autres conditions. Rappelons que ces conditions étaient les suivantes :

Tabac pulvérisé et homogénéisé :
Taux Nic. méthode Schlœsing : 3,35.
Taux humidité : 7,5.
Quantité de potasse : 2 o/o du poids du tabac.
Temps préchauffage : 10 minutes.
Titre SO_4H_2 : 1 cm³ SO_4H_2 = 7 mg. 403 Nic.

Quantité de tabac mise en œuvre	Nombre de cm³ d'acide		G. de Nic. dans 100 g. de tabac
	calculé	trouvé	
1,0004	4,15	4,15	3,35
3,0011	12,55	12,5	3,33
4,9968	20,9	20,8	3,33

Comme on le voit, il est indifférent de prendre 1 g., 3 g. et 5 g. de tabac.

Pour un tabac pauvre en Nic. où la quantité d'alcaloïde obtenue par un dosage sur 1 g. est très faible, il est préférable de prendre une prise d'essai de 5 g.

Pour un tabac riche en Nic. on peut indifféremment effectuer un dosage sur 1 ou 3 g.

5° *Influence de l'indicateur.* — Le pourpre de bromocrésol est un indicateur qui n'est pas suffisamment sensible lorsqu'on est en milieu hydroglycolique.

La présence du glycol gêne le virage ; il faut un œil très exercé pour pouvoir l'apprécier. Pour être mis à la portée de tous, le dosage doit donner un virage net. Nous avons alors cherché à utiliser un autre indicateur virant autour du pH 6. Nous avions choisi le rouge de méthyle mais nous avons pensé à utiliser l'indicateur généralement employé pour les dosages de l'ammoniac et préparé de la façon suivante :

A 0 g. 1 de rouge de méthyle dissous dans 7 cm³ 4 de soude N/20 on ajoute 25 cm³ d'une solution aqueuse de bleu de méthylène à 0,5 o/o. On complète à 500 cm³.

On ajoute quelques gouttes de cet indicateur, on titre jusqu'à virage gris incolore ; une goutte de plus fait virer la solution en violet. Cet indicateur est sensible et nous l'avons utilisé pour nos dosages ultérieurs.

Application de notre méthode au dosage de la nicotine dans le Nijkerk. — Nous signalons le cas particulier du « Nijkerk, » tabac cultivé en France dans le Lot, dont l'extraction de la nicotine est très difficile. Quelle que soit la méthode employée on a toujours des dif-

ficultés pour l'extraction de ses alcaloïdes. Dans la méthode Schlœsing, on double ou triple la quantité de potasse généralement utilisée. Nous avons effectué des essais avec une prise d'échantillon de 1 g. et des quantités croissantes de potasse. Temps de préchauffage 10 minutes.

Les résultats ont été les suivants :

Quantité de KOH ajoutée pour 1 g.	G. de Nic. dans 100 g. de tabac		
	Méthode au glycol	A l'acide picrique	Méthode Schlœsing
0 g. 50	3,38	1,44	
1 g	3,5	1,42	
2 g.	3,76	1,5	5,26-5,21

Les résultats furent décevants et nous n'avons pas poursuivi nos essais.

Une étude spéciale mériterait d'être faite avec ce tabac.

Applications de la méthode a diverses variétés de tabacs

Nous avons poursuivi notre étude sur d'autres variétés.

Nous avons effectué les dosages sur 1 g. de tabac pulvérisé et homogénéisé, auquel nous avons ajouté 2 o/o de potasse. Nous avons fixé le temps de préchauffage à 10 minutes, nous avons neutralisé l'alcaloïde par une solution d'acide sulfurique N/20 en présence de l'indicateur décrit précédemment.

Désignation de l'échantillon	G. de Nic. dans 100 g. de tabac sec	
	Méthode nouvelle au glycol	Méthode Schlœsing
Dordogne Lourd. . . .	3,33 3,35	3,35
Dordogne D. Lourd. . .	1,97 1,94 1,98	1,99
Dordogne D. Lourd. . .	2,45 2,42 2,40	2,44
Dordogne A. L	0,86 0,83	0,84-0,89

L'examen de ce tableau nous conduit aux conclusions suivantes :

1° Notre méthode est fidèle puisque les écarts entre les divers dosages, d'un même échantillon, sont au maximum de 2 o/o.

2° Nos résultats sont en parfaite concordance avec ceux obtenus par la méthode Schlœsing. Les écarts entre les résultats sont dus bien plus à l'hétérogénéité des échantillons qu'à un manque de précision de ces méthodes.

Remarque. — Nous avons utilisé du glycol industriel, Eb_{15} 104°-107°, distillé sur KOH ou sur PO_4H_3, suivant qu'il est acide ou basique. On peut récupérer le glycol à partir de distillat hydroglycolique ; on élimine l'eau par distillation jusqu'à 110°, puis on ajoute de l'acide phosphorique ou de la potasse suivant que le glycol restant est basique ou acide. Il est souvent nécessaire de faire deux distillations successives sur acide phosphorique, puis sur potasse.

Conclusion

Ainsi, notre méthode présente l'avantage ;

1° *D'être rapide et pratique.* — Un dosage s'effectue en 1 heure. La méthode Schlœsing actuellement employée à la Régie des Tabacs demande 48 heures et un matériel approprié. Un dosage à l'acide picrique dure 48 heures.

Les matières premières utilisées sont courantes et peu coûteuses. Le glycol peut être facilement récupéré. Son emploi présente l'avantage de supprimer les risques d'incendie qu'offre la méthode Schlœsing.

Notre méthode permet des dosages en série, un même opérateur peut faire 8 à 10 dosages en une journée. Toutes les variétés de tabac que nous avons étudiées, sauf le Nijkerk, peuvent être traitées par ce procédé.

2° *D'être fidèle.* — Une même variété de tabac, traitée selon les conditions que nous avons fixées, donne toujours les mêmes teneurs en nicotine. L'écart des résultats n'est jamais supérieur à 2 o/o.

3° *D'être sélective et précise.* — Notre méthode est aussi sélective que la méthode Schlœsing. Les résultats sont en parfaite concordance avec elle.

D'autre part, notre dosage volumétrique donne les mêmes résultats que celui effectué par l'acide picrique ; le point de fusion du picrate obtenu est celui du picrate de nicotine.

En nous plaçant dans les conditions que nous avons précédemment fixées, nous obtenons le dosage de la nicotine contenue dans le tabac avec une précision de l'ordre de 1 o/o.

Ainsi, notre méthode peut rendre des services lorsqu'il s'agit d'effectuer des dosages répétés ou en série. Elle peut être utilement appliquée à l'expertise des produits industriels où l'on a besoin de renseignements rapides et d'une bonne précision. Elle peut également servir de méthode de contrôle en cas de contestations et de méthode d'extraction quantitative de la nicotine.

La méthode semble pouvoir s'appliquer également au dosage d'autres alcaloïdes volatils, tels que : la spartéine dans le genêt et la cicutine dans la ciguë.

*
* *

CONCLUSIONS GÉNÉRALES

Par co-distillation, nous avons pu réaliser la séparation des polyols en deux groupes, et d'autre part, le dosage de la nicotine dans le tabac.

Ces deux séries d'expériences appartiennent à des domaines différents de la chimie analytique et montrent l'importance et la valeur de cette méthode jusqu'alors peu employée.

En résumé, nous avons obtenu les résultats suivants.

1° *Séparation et dosage de l'eau et des polyols.* — Le chloroforme entraîne l'eau mais n'entraîne pas des polyols.

Le cyclohexane entraîne l'éthylèneglycol, le propylèneglycol, le triméthylèneglycol, et l'eau, mais n'entraîne pas le diéthylèneglycol et le glycérol.

La décaline entraîne tous les polyols de poids moléculaire faible, elle permet une séparation de ceux-ci, des composés minéraux et de certains composés organiques (hexols, sucres) auxquels ils se trouvent souvent associés.

Nous avons mis au point un dosage de l'eau et du glycérol dans des crèmes et mélanges synthétiques.

2° *Dosage de la nicotine.* — Il est rapide, précis et sélectif.

BIBLIOGRAPHIE

1. R. Benedikt et M. Cantor. — *Zeits. angew. Chem.*, **1** (1888), 460.
2. R. Benedikt et R Zsigmondy. — *Chem. Ztg.*, **9** (1885), 975.
3. G. Bertrand et M. Javillier. — *Ann. Chim. anal.* [1], **16** (1911), 251.
4. L. V. Cocks et A. H. Salway. — *Journ. Soc. Chem. Ind.*, **41** (1922), 17 T.
5. C. F. Cross et E. J. Bevan. — *Chem. News*, **2** (1887), 55.
6. P. Desnuelle et M. Naudet. — *Nouvelles études sur les glycérines de Savonnerie*. Marseille (1945).
7. S. Fachini et S. Somazzi. — *L'industria degli Olii e dei grassi*, **3** (1923), 49.
8. P. Fleury et J. Lange. — *Journ. Pharm. et Chim.*, **17** (1933), 196, 313, 409.
9. P. Fleury et J. Marque. — *C. R.*, **188** (1929), 1686.
10. S. Fried, E. Bigg et B. H. Jeannings. — *Science*, **98** (1943), 479.
11. C. Fromageot et P. Heitz. — *Mikrochem Acta*, **3** (1938), 52.
12. E. I. Fülmer, R. J. Hickey et L. A. Underkofler. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), **12** (1940), 729.
13. V. Grignard. — *Traité de Chimie organique*. Paris, **6** (1940), 431.
14. — Paris, **6** (1940), 430.
15. O. Hehner. — *Analyst*, **12** (1888), 44.
16. D. Holde. — *Huiles et graisses*. Paris-Liège (1929), p. 770.
17. H. Lamprey, E. Sommer et A. D. Kiffer. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), **12** (1940), 526.
18. M. Lecat. — Dans *Traité de Chimie organique* de V. Grignard, **1** (1935), 168.
19. L. Legler. — *Zeits. anal. Chem.*, **27** (1888), 516.
20. J. Lewkowitch. — *Chem. Ztg.*, **13** (1889), 659.
21. Mme G. Métayer. — *C. R.*, **224** (1947), 1643.
22. L. Malaprade. — *Bull. Soc. Chim.* [4] **43** (1928), 683 ; [5], **1** (1934), 833.
23. L. Palfray, S. Sabetay, G. Libmann. — *C. R.*, **223** (1946), 247.
24. L. Palfray, S. Sabetay, Mme G. Libmann-Métayer. — « *Industrie de la Parfumerie* », **2** (octobre 1947).
25. L. Palfray, S. Sabetay et F. Pairault. — *Bull. Soc. Chim.* [5], **10** (1943), 399.
26. L. Palfray, S. Sabetay et Mme G. Libmann-Métayer. — *C. R.*, **224** (1947), 1566.
27. P. Pfyl et O. Schmitt. — *Zeits. Untersuch. und Lebensm.*, **54** (1927), 60.

28. R. C. Reinke et N. Luce. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), **18** (1946), 244.
29. C. A. Rojahn. — *Bull. Soc. Chim.* [4], **28** (1920), 335.
30. C. A. Rojahn. — *Zeits. anal. Chem.*, **58** (1919), 433.
31. A. Th. Schlœsing. — *Cours de Chimie analytique.* Paris (1913).
32. S. B. Schryver. — *Proc. Royal Chem. Soc.* (London), **82** (B) (1909), 226.
33. W. Steinfels. — *Seifenfabrikant*, **25** (1905), 1265 ; **30** (1910), 505. — *Seifensiederzeitung*, **41** (1914), 1357 ; **42** (1915), 721.
34. R. B. Trusle. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), **12** (1940), 509.
35. B. Warskowsky et P. J. Elving. — *Ind. Eng. Chem.* (Anal. Ed.), **18** (1946), 253.
36. R. Willstäter et A. Midinaveitia. — *Ber.*, **45** (1912), 2825.
37. S. Zeisel et R. Fanto. — *Chem. Zentr.*, **2** (1901), 1132 ; **1** (1902), 1424.

Vu :
Le Président du Jury :
P. FLEURY.

Vu :
Le Doyen :
R. FABRE.

Vu et permis d'imprimer :

Le Doyen de la Faculté des Sciences
Chargé des fonctions de Recteur
de l'Université de Paris :
J. CABANNES.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION. — Exposé de la méthode 1

Remerciements 3

Chapitre premier. — Examen des méthodes de dosage des polyols 4

Volatilité. 10

Chapitre II. — Etude du comportement des polyols à l'égard des carbures aliphatiques, du choloroforme et du trichloréthylène. 13

Chapitre III. — Etude du comportement des polyols à l'égard des carbures aromatiques et cyclaniques : benzène, toluène, xylène, cyclohexane, méthylcyclohexane, diméthylcyclohexane 17

Chapitre IV. — Etude du comportement des polyols à l'égard des carbures bicycliques : tétraline décaline 31

Chapitre V. — Quelques applications de notre méthode . . 35

Conclusion 38

Chapitre VI. — Examen des méthodes de dosage de la nicotine. Exposé de notre méthode. Son application au dosage de la nicotine dans le sulfate de nicotine 39

Chapitre VII. — Dosage de la nicotine dans le tabac. . . . 44

Conclusion 54

CONCLUSIONS GÉNÉRALES. 55

DÉPÔT LÉGAL : 1947, 4e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 685. MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL, N° 770. — 12-1947.